



Vlastnosti kompozitů na bázi polypropylenu s částicovým plnivem rostlinného původu

Bakalářská práce

Studijní program: B2301 – Strojní inženýrství
Studijní obor: 2301R000 – Strojní inženýrství
Autor práce: **Petr Valeš**
Vedoucí práce: Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.



Technická univerzita v Liberci

Fakulta strojní

Akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Petr Valeš

Osobní číslo: S13000222

Studijní program: B2301 Strojní inženýrství

Studijní obor: Strojní inženýrství

Název tématu: Vlastnosti kompozitů na bázi polypropylenu s částicovým
plnivem rostlinného původu

Zadávací katedra: Katedra strojírenské technologie

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracování rešerše na dané téma.
2. Vstřikování zkušebních těles kompozitů v závislosti na množství obsahu částicového plniva.
3. Stanovení fyzikálních a mechanických vlastností kompozitních struktur.
4. Zpracování experimentálních dat, diskuse dosažených výsledků, závěr.

Rozsah grafických prací: **obrázky, tabulky**
Rozsah pracovní zprávy: **cca 30 stran textu**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:

- [1] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. Praha: Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [2] KAW, Autar K. *Mechanics of composite materials*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. ISBN 0-8493-1343-0.
- [3] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů: klasická a speciální*. Vyd. 1. Brno: VUT, 2003.
- [4] ZHENG, Rong, TANNER, Roger I. A Xi-Jun FAN. *Injection Molding*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. ISBN 978-3-642-21262-8.
- [5] **Technické normy ČSN EN ISO.**

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.**
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání bakalářské práce: **1. listopadu 2016**

Termín odevzdání bakalářské práce: **1. dubna 2018**

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan



doc. Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 1. listopadu 2016

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Vlastnosti kompozitů na bázi polypropylenu s částicovým plnivem rostlinného původu

Characteristics of composites based on polypropylene with particulate filler of plant origin

Anotace

Bakalářská práce se zabývá přípravou a hodnocením fyzikálních, termických, reologických a mechanických vlastností kompozitů s částicovým plnivem rostlinného původu v závislosti na jeho hmotnostním obsahu. Pro experimentální měření byla použita polypropylenová (PP) matrice a drcené skořápky ořechu jako plnivo.

Klíčová slova: polymerní kompozity, polypropylen, mechanické vlastnosti, částicové plnivo, drcené ořechové skořápky

Annotation

This bachelor thesis deals with the preparation and evaluation of physical, thermal, rheological and mechanical properties of composites with particulate filler of plant origin, depending on weight percentage content. Polypropylene (PP) matrix and grinded nuts shells as a filler were used for experimental measurements.

Key words: polymer composites, polypropylene, mechanical properties, particulate filler, grinded nuts shells

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D. za ochotu, odbornou pomoc, cenné připomínky a rady během mé práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Jiřímu Habrovi, Ph.D. za jeho pomoc a praktické rady během experimentální části. V neposlední řadě bych chtěl moc poděkovat mé rodině za intenzivní podporu během celého mého studia i mimo něj.

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů	8
1 Úvod.....	10
2 Teoretická část	11
2.1 Kompozitní materiály	11
2.1.1 Matrice kompozitů.....	12
2.1.2 Výztuž kompozitů	15
2.2 Polymerní částicové kompozity.....	18
2.2.1 Plnivo.....	18
2.2.2 Tvar částic	18
2.2.3 Velikost částic a jejich distribuce	19
2.2.4 Příprava částicových kompozitů.....	20
2.2.5 Mezifáze	20
3 Experimentální část.....	22
3.1 Charakteristika použité polymerní matrice.....	22
3.2 Charakteristika adhezního činidla.....	23
3.3 Charakteristika plniva	24
3.4 Příprava kompozitu granulací za studena	25
3.5 Výroba zkušebních těles vstřikováním	26
3.6 Analýza vlastností kompozitů.....	28
3.6.1 Stanovení hustoty	28
3.6.2 Stanovení tahových vlastností	29
3.6.3 Stanovení ohybových vlastností.....	31
3.6.4 Stanovení rázové houževnatosti Charpy	33
3.6.5 Stanovení vrubové houževnatosti Charpy	35
3.6.6 Stanovení tokových vlastností metodou MVR.....	36
3.6.7 Studium termických a strukturních vlastností vzorků metodou diferenciální snímací kalorimetrie (DSC).....	37
4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuse	44
4.1 Vyhodnocení hustoty	44
4.2 Vyhodnocení tahových vlastností.....	44
4.3 Vyhodnocení ohybových vlastností.....	47
4.4 Vyhodnocení rázové houževnatosti Charpy	50
4.5 Vyhodnocení vrubové houževnatosti Charpy.....	50
4.6 Vyhodnocení tokových vlastností.....	51
4.7 Vyhodnocení termických a strukturních vlastností metodou DSC.....	52
5 Závěr	56
Použitá literatura	58

Seznam použitých zkratek a symbolů

E_f	modul pružnosti v ohybu	[MPa]
E_{nom}	nominální energie	[J]
E_t	modul pružnosti v tahu	[MPa]
MFR	hmotnostní index toku taveniny	[g/10 min]
MVR	objemový index toku taveniny	[cm ³ /10 min]
T_0	počáteční teplota fázové přeměny	[°C]
T_1	konečná teplota fázové přeměny	[°C]
T_g	teplota skelného přechodu	[°C]
$T_{p,c}$	teplota krystalizace (pík teploty krystalizace)	[°C]
$T_{p,m}$	teplota tání (pík teploty tání)	[°C]
ΔH_c	změna měrné entalpie krystalizace	[J/g]
ΔH_m	změna měrné entalpie tání	[J/g]
a_{cA}	vrubová houževnatost Charpy s vrubem typu A	[kJ/m ²]
a_{cU}	rázová houževnatost Charpy	[kJ/m ²]
XC	stupeň krystalinity	[-]
σ_{fM}	mez pevnosti v ohybu	[MPa]
σ_m	mez pevnosti v tahu	[MPa]
σ_y	napětí na mezi kluzu v tahu	[MPa]
ρ	hustota	[g/cm ³]
ε_{tb}	jmenovité poměrné prodloužení v tahu při přetržení	[%]
Al(OH) ₃	hydroxid hlinitý	
CaCO ₃	uhličitan vápenatý	
MA	maleinanhydrid	
Mg(OH) ₂	hydroxid hořečnatý	
NaOH	hydroxid sodný	
SiC	karbid křemíku	
PA	polyamid	
PBS	polybutylensukcinát	
PC	polykarbonát	
PEEK	polyetheretherketon	

PET	polyethylentereftalát
PHB	polyhydroxybutyrát
PLA	kyselina polyléčná
PP	polypropylen
PS	polystyren
PVA	polyvinylalkohol
SEM	snímek elektronovým mikroskopem
DSC	diferenciální snímací kalorimetrie

1 Úvod

Kompozitní materiály se uplatňují ve všech oblastech lidské činnosti pro schopnost kombinovat vlastnosti jednotlivých složek se synergickým účinkem, kdy výsledný materiál má lepší vlastnost než jednotlivé složky samostatně. Pomocí tohoto účinku jsou navrhovány materiály kvalitativně zcela nových vlastností, které nacházejí uplatnění v nejrůznějších průmyslových oborech.

Použití kompozitů ve strojírenství vycházelo v minulosti zejména ze snahy nahrazovat ocel a jiné kovové materiály. Hlavním důvodem bylo téměř ve všech případech snížení hmotnosti, v dalších případech to byla i korozní odolnost a elektrické izolační vlastnosti. V posledních letech se ukazuje, že stále náročnější požadavky lidské společnosti na strojírenské výrobky je možno splnit mnohem intenzivnějším využitím kompozitů a jejich dalším vývojem s cílem dosáhnout vlastností žádaných ve strojírenství. V současné době kompozitní materiály a s nimi související technologie přesvědčivým způsobem pomáhají rozvíjet obor strojírenství jako celek. Dosud největší význam mají v leteckém průmyslu (sekundární i primární kompozitové konstrukce), automobilovém průmyslu (interiér, exteriér i pohonná jednotka). Ve stále větší míře se prosazují ve stavbě chemických a energetických strojů a zařízení (součásti čerpadel, odsiřovacích jednotek apod.) [1].

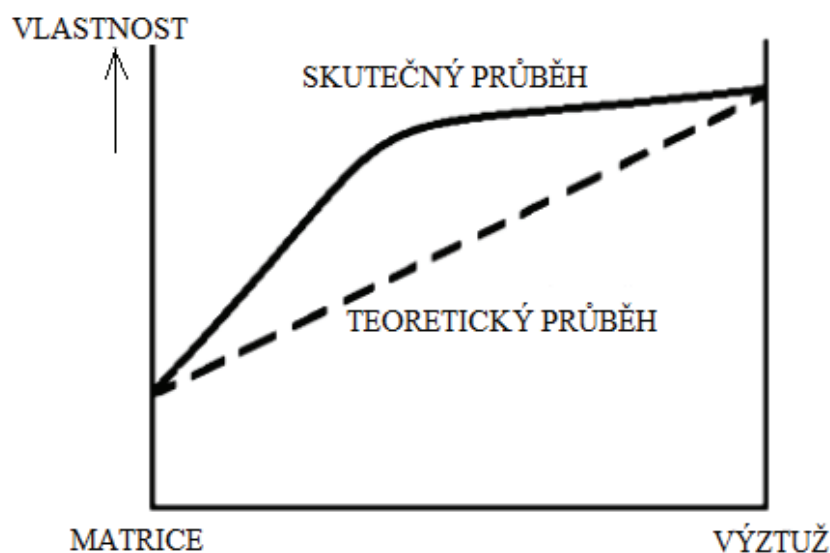
Novým trendem v oblasti polymerních kompozitů je náhrada skleněných vláken vlákny přírodními. Stejně také jako nahrazení anorganických částicových plniv v kompozitu, plnivy organickými. Hlavním cílem organických plniv je zlepšení užitných vlastností, dosažení nižších cen výrobku a šetrnost k životnímu prostředí. Len, konopí, sláma či dřevo jsou surovinami pro výrobu vláken, které jsou předmětem velkého zájmu. Nevýhodou přírodních plniv je navlhavost, menší rozměrová stabilita a možná degradace oxidací. Aplikace přírodních plniv je významnou materiálovou obměnou, která tradičně směřuje čím dál více také do automobilového průmyslu. Kromě plniv na přírodní bázi se stále více rozvíjí skupina biopolymerů neboli přírodních polymerů. Jsou to organické látky vytvořené z obnovitelných zdrojů a jejich hlavním cílem je šetrnost k životnímu prostředí. Proto je tato oblast stále více využívána. Biopolymery jsou ale dražší než syntetické polymery. Za účelem snížení ceny a zlepšení užitných vlastností se do této matrice přidává plnivo rostlinného původu [1].

2 Teoretická část

2.1 Kompozitní materiály

Pod pojmem kompozitní materiály se rozumí heterogenní materiály, složené ze dvou nebo více fází, které se vzájemně liší svými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Obvykle je jedna fáze v kompozitu spojitá, ta se nazývá matrice, zatímco fáze, která je nespojitá se nazývá výztuž. V porovnání s matricí má výztuž obvykle výrazně lepší mechanické vlastnosti, mezi které patří zejména modul pružnosti, pevnost, tvrdost ad. Hlavním cílem výztuže je zlepšení užitečných vlastností materiálu (matrice). Kompozitní materiály se vyrábějí spojováním jednotlivých složek nebo daleko obvyklejším a méně náročným způsobem mechanického míšení. [2].

Pro kompozitní materiály je charakteristický tzv. synergismus, což znamená, že vlastnosti kompozitů jsou lepší, než by odpovídalo pouhému poměrnému sečtení vlastností jednotlivých složek (viz obr. 2.1.). Existence synergismu je u kompozitů velmi významná, neboť vede k získávání materiálů kvalitativně zcela nových vlastností [2].



Obr. 2.1 Synergické chování složek kompozitů [3]

Kompozitní materiály lze dle základního hlediska klasifikovat dle povahy výztuže na částicové a vláknové a dle povahy matrice na kovové, keramické, uhlíkové nebo polymerní.

2.1.1 Matrice kompozitů

Hlavní úlohou matrice v kompozitu je spojení výztuže v kompaktní celek, udržet výztuž ve správné orientaci a přenést na ni rovnoměrně zatížení. Matrice chrání také výztuž před vlivem vnějšího prostředí (oxidací, korozí), odděluje vzájemně jednotlivé částice či vlákna výztuže od sebe, čímž zabraňuje spojitému šíření trhliny a poškození dílu. Funkci pojiva by si matrice měla udržet i po prvních poruchách výztuže a měla by být dostatečně pružná, aby nedošlo při tahovém namáhání k jejímu porušení dříve než k porušení vlákna. Tento požadavek splňují pouze polymerní a kovové matrice. Matrice určuje i další vlastnosti kompozitu, jako je například smrštivost a chemická odolnost. Může být kovová, keramická, uhlíková anebo polymerní. [4,5,6].

Kovová matrice

Kovová matrice má oproti polymerní matici dobrou elektrickou a teplotní vodivost, je nehořlavá, tvárná, má vyšší tepelnou odolnost, odolává vlhkému prostředí a povrchovému poškození. Oproti polymerní matici vyžaduje podstatně vyšší výrobní náklady. Kovové matrice se dnes nejčastěji dělí na hliníkové slitiny, titanové slitiny a na super slitiny, které jsou na bázi niklu, kobaltu a železa [4,5].

Keramická matrice

Keramická matrice je tvořena ze skla, sklokeramiky nebo keramiky. Má dobrou pevnost v tahu i při teplotách, kterým některé kovové matrice již neodolávají. Má dobrou tepelnou a chemickou odolnost, je velmi křehká, silně vrubově citlivá a má malé poměrné prodloužení při přetržení. Keramická matrice špatně přenáší zatížení do vláken [4,5].

Uhlíková matrice

Uhlíková matrice se používá v kombinaci s uhlíkovými výztužemi. Je podobně křehká jako keramická matrice. Slouží hlavně pro součástky, které jsou namáhány extrémními teplotami, například u tepelné izolace raketoplánu, disky a třecí elementy brzd letadel [4,5].

Polymerní matrice

Polymery jsou hojně využívány jako matrice v kompozitních systémech především díky svým výhodným užitným vlastnostem, snadné zpracovatelnosti a široké míře uplatnění. Používají se jako běžný i konstrukční materiál ve všech průmyslových oborech. V tab. 2.1 jsou uvedeny hlavní výhody a nevýhody polymerů [7].

Tab. 2.1 Výhody a nevýhody polymerních materiálů [7]

Výhody polymerů	Nevýhody polymerů
Nízká energetická náročnost výroby	Nízká mechanická pevnost
Snadná zpracovatelnost a barvitelnost	Nízká teplotní odolnost
Korozní odolnost	Vysoká tepelná roztažnost
Nízká hustota	Časově a tepelně proměnné vlastnosti
Nízká tepelná vodivost	Stárnutí
Výborné elektroizolační vlastnosti	Hořlavost

K přípravě polymerních kompozitních systémů lze jako matrice použít reaktoplastu i termoplastu.

Reaktoplasty zaujímají dnes většinu kompozitních aplikací. Jejich hlavní výhodou je, že jsou ve výchozím stavu nízkomolekulární a při okolní teplotě v tekutém stavu a to i v případě, že jsou zpracovávány ve formě taveniny, kde je jejich viskozita nižší než u termoplastů. To je také důvod, proč se reaktoplasty lépe zpracovávají, snadněji smáčejí a lépe prosycují vlákna. Energetické nároky na prosycování vláken jsou ve srovnání s termoplasty nižší, jelikož zpracovávání probíhá při nižších teplotách. Na rozdíl od termoplastů dochází při zpracování reaktoplastů k chemické reakci. Teplem (a) nebo účinkem síťovacích činidel se vytvrzují za vzniku síťové struktury, která je příčinou větší tepelné a rozměrové stability a odolnosti vůči chemikáliím ve srovnání s termoplasty. Jejich význam roste zejména pro konstrukční a vysoce tepelně namáhané aplikace. Mezi největší nevýhody reaktoplastů patří jejich malá houževnatost a zejména problematika spojená s jejich recyklací (vzhledem k chemické reakci – vytvrzení jsou netavitelné). V současné době se klade veliký důraz na recyklovatelnost materiálu kompozitních dílů. Proto se ve velkých sériích reaktoplasty stále více nahrazují termoplasty. Mezi reaktoplasty patří např. epoxidy, polyestery a fenoplasty [8,9].

Jednou z největších zábran většího rozšíření **termoplastů** je především velká viskozita taveniny při zpracování. To je příčinou vzniku mnoha defektů při smáčení vláken (bublin, nesmočených pramenců vláken, problematického smáčení tkanin, atd.), které mají za následek vznik kompozitů s nedostatečnými užitnými vlastnostmi. K odstranění těchto vad je vhodné používat již termoplastem předimpregnovaná vlákna (tzv. prepregy), která však značně zvyšují konečné ceny kompozitních výrobků. Naopak při použití částicového plniva je termoplastická matrice využívána více nežli reaktoplastická [9]. Mezi nejběžnější termoplastické matrice se řadí např. polyamid (PA), polyethyltereftalát (PET), polybutyltereftalát (PBT), polykarbonát (PC) a polypropylen (PP). Jsou to tuhé látky, které měknou při zvýšení teploty nad charakteristickou teplotou. U semikrystalických termoplastů se jedná o teplotu tání ($T_{p,m}$), zatímco u amorfních termoplastů jde o teplotu skelného přechodu (T_g). Pod těmito charakteristickými teplotami přechází tekuté polymery zpět do pevného stavu [4,10].

V tab. 2.2 jsou uvedeny typické fyzikální a mechanické vlastnosti některých polymerních matic.

Tab. 2.2 Přehled používaných termoplastických a reaktoplastických matic [4]

Matrice	Hustota [g/cm³]	Modul pružnosti v tahu [GPa]	Poměrné prodloužení při přetržení [%]	Mez pevnosti [MPa]
Termoplasty	0,9 - 1,5	1,0 - 4,0	5 - 150	20 - 250
PP	0,9	1,1 - 1,5	10 - 700	28 - 41
PA	1,4	2,8 - 3,4	60 - 300	76 - 83
PC	1,2	2,1 - 2,8	110 - 130	62 - 76
PEEK	1,3	3,8	50 - 150	70
Reaktoplasty	1,1 - 1,7	1,3 - 6,0	1 - 30	20 - 180
Epoxidy	1,1 - 1,4	2,1 - 6,0	1 - 10	35 - 90
Polyestery	1,1 - 1,5	1,3 - 4,5	1 - 5	45 - 85
Fenoplasty	1,3	4,4	1- 3	50 - 60

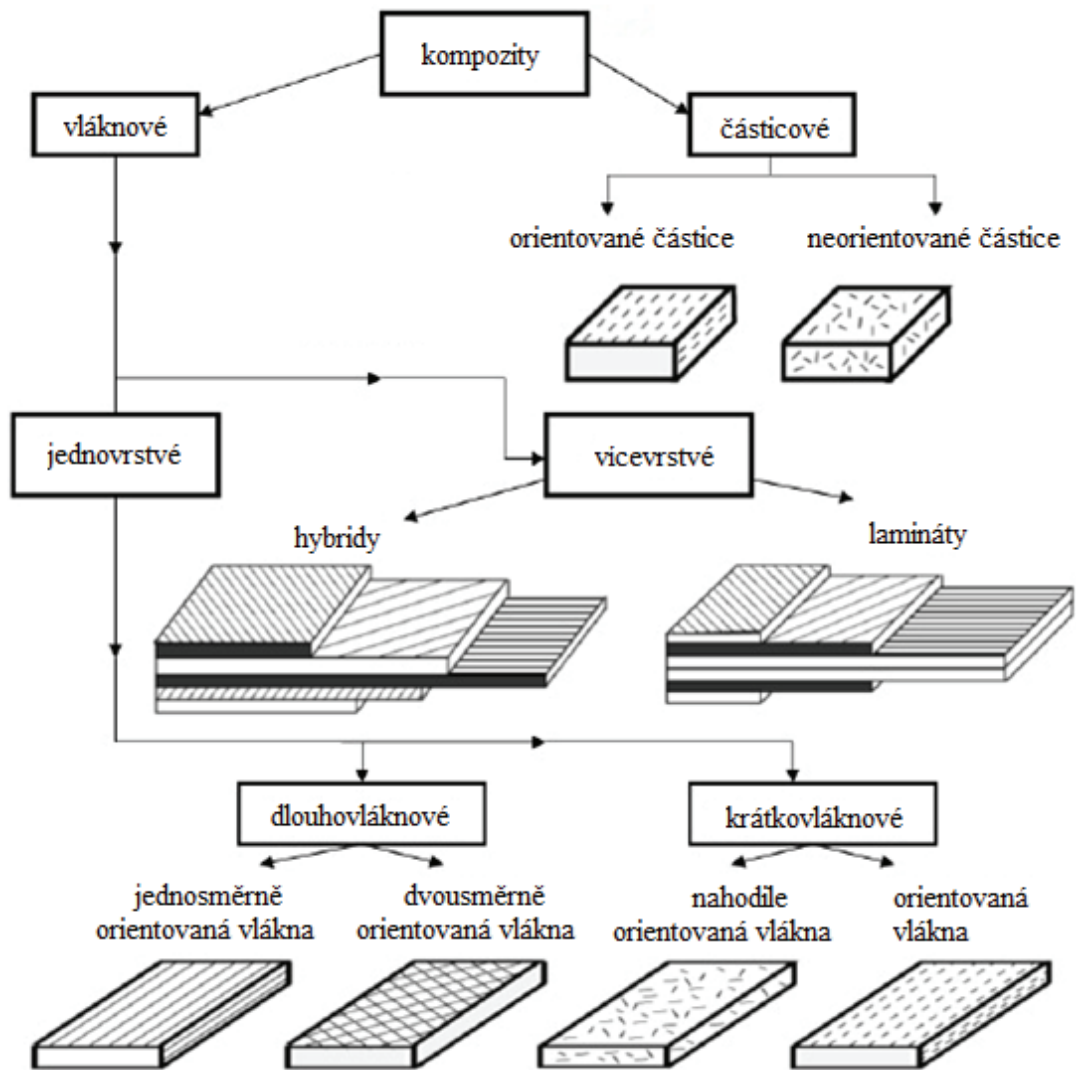
Jako polymerní matrice nabývají v posledních letech na významu také biopolymery, nahrazující synteticky vyráběné polymery z ropy. Jejich cílem je zmírnit dopad na životní prostředí, redukce plastového odpadu, hromadícího se na skládkách apod. Mají tu výhodu, že jsou získávány z obnovitelných zdrojů

a biodegradabilní plasty se navíc rozkládají v přírodě nejčastěji na vodu a oxid uhličitý. Do skupiny bioplastů se řadí např. polymery, jejichž výroba je založená na kyselině mléčné za vzniku kyseliny polyléčné (PLA), patří sem dále polyhydroxybutyrát (PHB), který spadá do skupiny přírodních polyhydroxyalkanoátů a dále polybutylensukcinát (PBS) nebo polyvinylalkohol (PVA), z řad syntetických polymerů [11].

2.1.2 Výztuž kompozitů

Kromě typu matrice se kompozity dají dělit podle geometrického tvaru výztuže na: vláknové (s krátkými, dlouhými nebo kontinuálními vlákny) a částicové. Detailnější rozdělení je zřejmé z obr. 2.2.

Základním požadavkem pro výztuž kompozitů je jejich vysoká pevnost a modul pružnosti. Výztuž přenáší většinu vnějšího zatížení působícího na výrobek. Celkový mechanismus pevnostního chování kompozitu závisí na tvaru, koncentraci a orientaci výztuže. Základním tvarem výztuže je buď koule (práškové formy) nebo válec (vlákna). Velikostí a distribucí výztuže se řídí morfologie kompozitu. Koncentrace se udává v objemovém nebo hmotnostním podílu a patří mezi nejvýznamnější parametry, které ovlivňují vlastnosti kompozitů. Izotropii systému ovlivňuje orientace plniva. Jsou-li vyztužující částice tvarově a rozměrově přibližně ve všech směrech stejné (prášky), chová se kompozit v podstatě jako izotropní materiál a jeho vlastnosti jsou nezávislé na směru. Oproti tomu kompozity s vláknovou výztuží vykazují naopak anizotropii vlastností [12].



Obr. 2.2. Rozdělení kompozitních materiálů podle geometrického tvaru výztuže [13]

V poslední době nabývají na významu kombinované systémy s různými typy vyztužujících vláken a částicových plniv, včetně jejich kombinací. Tyto kompozity se nazývají hybridní.

Vláknové polymerní kompozity jsou nejstarší a doposud nejrozšířenější kompozitní materiály. Od svého zavedení do výroby si zachovávají prvenství nejen v oblasti využití, ale i v oblasti vývoje nových typů vláken a nových efektivnějších výrobních technologií. Vlákná výztuže rozhodují o tahové, ohybové ale i tvarové pevnosti kompozitu. Tyto vlastnosti ovlivňuje nejen materiál vláken, ale ve velké míře i jejich procentuální obsah v matici a jejich orientace. Změnou orientace vláken lze optimalizovat pevnost a tuhost kompozitu, ale i odolnost proti únavě, teplotě a vlhkosti. Díky této možnosti orientovat vlákna lze dosáhnout přesně takového

modulu pružnosti a pevnosti v daném směru, jaký je potřeba. Oproti izotropním materiálům tak lze získat materiál s mnohem lepším poměrem pevnost/hustota. Pevnost a tuhost konkrétního materiálu se významně mění podle směru uložení vláken. Vysoká je především ve směru vláken a podstatně horší ve směrech mimo orientaci vláken. Z technologických důvodů se většinou používá jen několika základních směrů orientace vláken jako $\pm 0^\circ$, 90° , 45° , 30° atd. [14].

Vlákna jsou nejčastěji uspořádána buď jednosměrně (vzájemně rovnoběžně) ve formě rovingu nebo jednosměrné tkaniny (tkanina s převládajícími vlákny v jednom směru) nebo vícesměrně ve formě tkanin [14].

Podle délky vláken se kompozity dělí do dvou skupin. Kompozity vyztužené krátkými vlákny tzv. **krátkovláknové** (poměr délka/průměr < 100) a kompozity vyztužené dlouhými vlákny tzv. **dlohovláknové** (vlákna mají totožnou délku jako celý vyrobený díl). Krátkovláknové kompozity se nejčastěji používají pro vstříkované výlisky nebo pro extrudované (vytlačované) plastové výrobky. Dlohovláknové kompozity se často používají u velkých konstrukcí. Lepších mechanických vlastností lze dosáhnout u struktur s dlohovláknovou výztuží v různé formě (tkaniny, rovingy, rohože), avšak při vyšších výrobních nákladech [9]

Principem vláknových kompozitů je, že při vnějším namáhání dochází ke vzniku smykových sil na rozhraní vlákna a matrice, které v případě dobré adheze mezi oběma složkami umožňuje přenos veškerého napětí z matice do vláken. Ta jsou schopna snášet napětí, která na kompozitní díl působí [9].

Nejčastěji se vyskytujícími vlákny v polymerních kompozitech jsou vlákna skleněná, uhlíková, aramidová (kevlarová) a rozvíjející se skupinu tvoří také stále více vláken přírodní (rostlinná nebo živočišná).

Částicové kompozity se vyznačují tím, že jeden rozměr útvaru výztuže výrazně nepřesahuje rozměry ostatní. Vyztužující částice pak mohou mít různé tvary, např. kulovitý, destičkový, tyčinkovitý nebo mohou mít jakýkoliv jiný pravidelný i nepravidelný tvar. Částicové kompozity mívají menší pevnost a tuhost než kompozity s dlouhými vlákny, jsou však obvykle mnohem levnější [9]. Vzhledem k řešené problematice bakalářské práce je částicovým kompozitům na bázi polymerní matrice věnována samostatná kapitola 2.2.

2.2 Polymerní částicové kompozity

2.2.1 Plnivo

Do polymerních kompozitů se jako plniva používá velká řada různých materiálů, které mohou být jak anorganické, tak i organické povahy. Podle původu se jedná o plniva přírodní nebo syntetická. Nejčastěji používaným plnivem je CaCO_3 , krom toho se ale používají i slída, mastek, skleněné kuličky, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, celulóza, prášky kovů (hliníku, železa, niklu) nebo karbid křemíku. Mezi nejdůležitější charakteristiky plniva patří velikost částic a jejich distribuce, ale také jejich specifický povrch a v neposlední řadě tvar. Velikost a tvar částic ovlivňuje viskozitu kompozitu a jeho mechanické, tepelné a optické vlastnosti [11].

Částice se do polymerních matric nepřidávají jen za účelem zlepšení mechanických vlastností, ale zpravidla ovlivňují i další užité vlastnosti materiálu. Do hořlavých polymerů se přidává vysoký podíl anorganických částic, které mají sníženou hořlavost. Například polyolefiny (PE a PP) vyztužené částicemi $\text{Al}(\text{OH})_3$ jsou samozhášivé, protože při expozici v plameni se z hydroxidu uvolňuje chemicky vázaná voda [15].

2.2.2 Tvar částic

Tvar částic je velmi důležitý pro výslednou tuhost a pevnost kompozitu, tekutost taveniny, rázovou houževnatost, ale také drsnost povrchu jednotlivých komponentů. Nejčastěji se však přidávají do polymerních matric za účelem zvýšení tuhosti. Tvar částic závisí na jejich původu, chemii a zpracování, kterému se podrobily. Na základě tvaru se anorganické částice dělí na kuličkovité, listové a jehlicovité [12].

Mezi anorganické kuličkovité částice patří pevné i duté skleněné kuličky. Typickými listovými částicemi jsou slída a jíly. Mezi jehlicovité částice patří wollastonit a termolit. Bylo zjištěno, že vyztužovací efekt používaných částic je v polymerních kompozitech poměrně odlišný [12].

Kuličkovité částice mají nejmenší plochu povrchu v porovnání s ostatními tvary. Adhezní síly, které působí mezi těmito částicemi a matricí jsou slabé, tudíž i vyztužovací efekt je relativně slabý. Přidáním skleněných mikrokuliček se obvykle

získává vyšší tahová pevnost, podstatně vyšší tvrdost a několikanásobná odolnost proti opotřebení. Zajišťují také rovnoměrný a kvalitní povrch [10]. Listové částice mají ze všech zmíněných tvarů největší plochu povrchu při stejném objemu částic, takže vyztužovací efekt těchto částic v polymerním kompozitu je nejsilnější. Jehlicovité částice mají větší plochu povrchu v porovnání s kuličkovitými částicemi při stejném průměru částic. Vyztužující efekt těchto částic je relativně silný ve směru orientace částic, avšak poměrně slabý ve směru částic kolmém na působící napětí [12].

2.2.3 Velikost částic a jejich distribuce

Velikost částic v polymerních kompozitech hraje rozhodující roli zejména v pevnostních vlastnostech. Při daném objemu částic v kompozitu mají menší částice větší plochu povrchu oproti větším částicím. Z tohoto důvodu menší částice způsobují vynikající spojení s matricí. Tímto spojením je efektivně přenášeno napětí z matrice na částice, což má za následek i zřetelné zlepšení pevnosti kompozitu. Velikost částic výrazně ovlivňuje také odolnost kompozitu proti vzniku trhlin. Se snižující se velikostí částic většinou klesá rázová houževnatost kompozitu. Z uvedených charakteristik plyne, že znalost distribuce a velikosti částic je velmi podstatná. Použití velkých částic podstatně mění deformační vlastnosti kompozitu [11].

Částice sférického tvaru přidávané do polymerních matric by neměly být příliš velké, aby negativně neovlivňovaly pevnost, ale ani příliš jemné. Potom by bylo obtížné dosáhnout jejich rovnoměrného rozptýlení. Nejvhodnější částice jsou takové, které mají rozměry v rozsahu 1 až 10 μm a jsou považovány za tzv. velké částice. Anizometrické částice, které mají tvar destiček, jehlic nebo disku, mohou matrice nejenom vyztužovat, ale také významně zpevňovat. Jsou to tzv. aktivní částice. Důležitý je aspektní, neboli štíhlostní poměr částic, což je poměr největšího rozměru částice k minimálnímu rozměru. Částice s velkým aspektním poměrem napomáhají efektivnějšímu vyztužení. Největší aspektní poměry mají krátká vlákna a whiskery s poměrem délky ku průměru až 200 a více. Oproti krátkým vláknům mají whiskery tu výhodu, že vzhledem k vysoké tahové pevnosti a malým příčným rozměrům (0,1 až 1 μm) nedochází při ohybovém namáhání k jejich lámání.

Na obr. 2.3 jsou znázorněny nejběžněji používané materiály a tvary částic pro vyztužení polymerních matic [12].



Obr. 2.3. Běžně používané druhy částicových plniv a jejich tvary [17]

2.2.4 Příprava částicových kompozitů

Částicové polymerní kompozity lze připravit třemi různými postupy. Prvním je in situ interkalační polymerace. Ta spočívá v tom, že se plnivo nechá nabobtnat v roztoku monomeru a následně je zahájena polymerace (teplotou, zářením, iniciátorem), takže monomer polymeruje již mezi nabobtnaným plnivem a vyplňuje mezery mezi částicemi plniva. Tato metoda není tolik rozšířená zejména kvůli její náročné přípravě. Další metodou je interkalace v tavenině. Je to v technologické praxi nejčastěji používaný způsob výroby částicových kompozitů a to kvůli nenáročnosti výrobního postupu. Plnivo se totiž do matrice přidává přímo ve zpracovatelském zařízení, nejčastěji v extrudéru. Poslední možností výroby polymerních částicových kompozitů je roztoková metoda. Při této metodě se polymer rozpustí ve vhodném rozpouštědle a do něj se následně přidá plnivo. Po zamíchání je rozpouštědlo odstraněno odpařením. Hlavní nevýhodou této metody je její náročná příprava a nutnost odstranění rozpouštědla [7].

2.2.5 Mezifáze

Polymery, používané jako matrice v částicových kompozitech, ale i samotné částice či vyztuže mají velmi různorodou fyzikální a chemickou strukturu. Existuje tedy mnoho odlišných interakcí, které mohou mezi těmito dvěma složkami působit. Jsou však dva hraniční případy. Ve skutečnosti se síla interakcí mezi maticí

a plnivem pohybuje mezi těmito hraničními případy. Prvním případem je kovalentní charakter interakcí, který může být vytvořen speciální povrchovou úpravou, a který se jen zřídka tvoří spontánně. Vazby tvořené těmito interakcemi jsou velmi silné. Druhým hraničním případem je tvorba interakcí, které jsou tvořeny především van der Waalsovými silami. Oproti vazbám kovalentním jsou ale velmi slabé. Interakce mezi matricí a plnivem vedou k adsorpci polymerního řetězce na aktivní místa na povrchu částic. Adsorpce polymerních molekul způsobuje tvorbu vrstvy se zcela odlišnými vlastnostmi od polymerních matric. Tato vrstva se nazývá mezifáze. Hlavním parametrem je její tloušťka, která se obvykle pohybuje v rozmezí 0,004 - 0,15 μm [11].

3 Experimentální část

Experimentální část této bakalářské práce se zabývá studiem mechanických, reologických (tokových), fyzikálních a termických vlastností kompozitních materiálů s polypropylenovou maticí a částicovým plnivem rostlinného původu na bázi ořechových skořápek. V první fázi experimentálního měření byl metodou granulace za studena připraven kompozitní materiál s 25 hm. % částicového plniva. Ten byl dále mísen s čistým PP za účelem získání kompozitního systému s 5 hm. % a 15 hm. % plniva v polypropylenové matici. Z takto připravených kompozitních struktur byly následně vstřikováním zhotoveny normalizované vzorky pro analýzu užitečných vlastností kompozitů dle mezinárodních standardů.

3.1 Charakteristika použité polymerní matrice

Pro experimentální výzkum vlastností kompozitů na bázi polypropylenu a ořechových skořápek byl vybrán polypropylen s obchodním označením Mosten MT 230. Tento materiál byl zvolen především kvůli tomu, že se vyznačuje nízkou viskozitou při jeho zpracování.

Mosten MT 230 je polypropylen vyráběný firmou Unipetrol. Je to vysokotekoucí homopolymer s obsahem antistatického a nukleačního činidla. Aditivační systém zajišťuje vysokou transparentnost, antistatickou úpravu a lesk výrobků. Je vhodný pro výrobu tenkostěnných obalů a výrobků vstřikovaných zejména do oboustranně leštěných forem. Lze ho použít na rychloběžných vstřikovacích strojích. Navlhavost a nasákavost je velmi malá ($< 0,2$ %). Sorpce vody se týká pouze povrchu materiálu a lze ho proto použít v prostředí s proměnnou relativní vlhkostí, aniž by docházelo k rozměrovým změnám výrobků či změnám mechanických vlastností. Mezi nejčastější příklady aplikace patří zejména transparentní tenkostěnné produkty, např. pro domácí potřeby, obaly potravin, skladovací boxy, kufry pro náradí, kelímky, hmoždinky, hračky, technické díly apod. [17]. Typické vlastnosti polypropylenu Mosten MT 230 jsou uvedeny v tab. 3.1.

Tab. 3.1 Typické vlastnosti polypropylenu Mosten MT 230 [17]

Mosten MT 230			
Vlastnost	Hodnota	Jednotka	Předpis
Hmotnostní index toku taveniny MFR (230/2,16)	30	g/10min	ISO 1133-1
Teplota tání	168 - 172	°C	ISO 11357-1,3
Napětí na mezi kluzu	38	MPa	ISO 527-1,2
Poměrné prodloužení na mezi kluzu	10	%	ISO 527-1,2
Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení	30	%	ISO 527-1,2
Modul pružnosti v tahu	1700	MPa	ISO 527-1,2
Modul pružnosti v ohybu	1800	MPa	ISO 178
Vrubová houževnatost Charpy (23 °C)	2	kJ/m ²	ISO 179-1
Tvrдость Shore D	65	-	ISO 868

3.2 Charakteristika adhezního činidla

Mechanické vlastnosti kompozitu jsou předurčeny nejvíce typem matrice a výztuže, ale také kvalitou adhezních sil, působící mezi maticí a výztuží. Z tohoto důvodu bylo nutné při přípravě kompozitních struktur zajistit dostatečnou adhezi polymerní matrice a částicového plniva přidáním adhezního činidla.

Nejznámějším a pravděpodobně i nejpoužívanějším činidlem jsou aditiva na bázi maleinanhydridu. Nejdříve je maleinanhydrid (MA) výrobcem aditiv spojován (graftován - g) s takovými polypropylenovými řetězci, které budou použity jako matrice kompozitu. Graftování MA probíhá obvykle radikálovým mechanismem. MA je graftován na PP řetězec, kdy je iniciátorem reakce peroxidická skupina, která reakcí s PP řetězcem vytvoří volný radikál, který následně reaguje s molekulou PP za tvorby sloučeniny MA-g-PP. Protože je radikálová reakce velmi těžko říditelná, dochází zde k mnoha vedlejším reakcím, jako k β -štěpení, spojování nebo zkracování řetězců PP, které vedou k degradaci PP matrice [18].

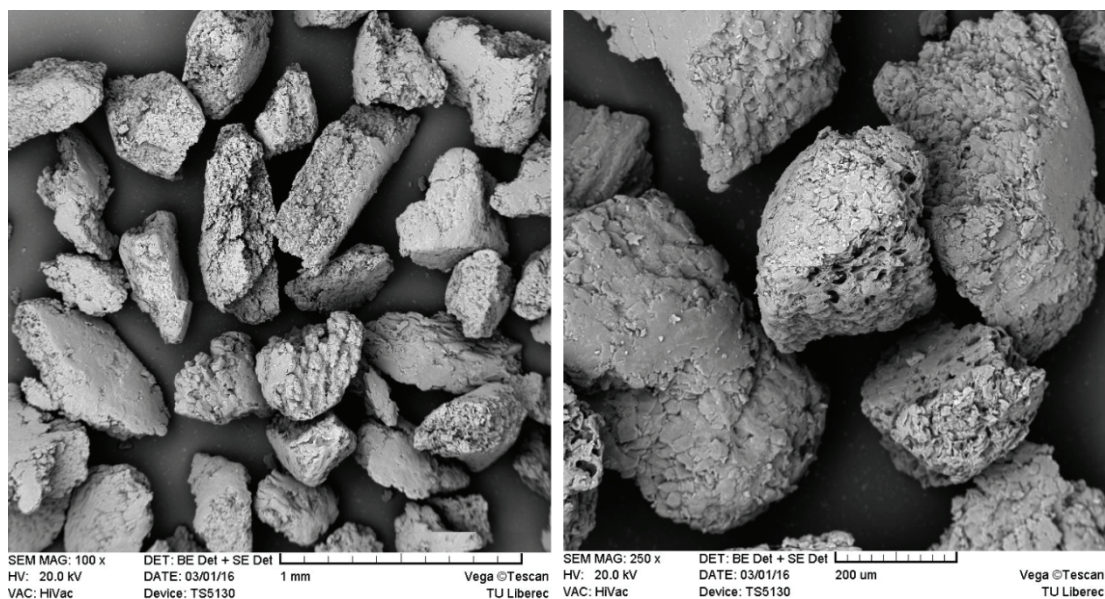
Pro experimentální výzkum bylo použito adhezní činidlo Fusabond[®] na bázi maleinanhydridu, které je vhodné jako spojovací činitel (kompatibilizér) pro nekompatibilní produkty, čili všude tam, kde jsou vlastnosti směsí nedostatečné pro konečné použití. Jedná se o funkční aditivum zlepšující kompatibilitu, jehož hlavním principem je redukce mezifázové energie za účelem zvýšení adheze. Obecně tak kompatibilizér vede k jemnější disperzi. Přidáním 4 hm. % aditiva Fusabond se všeobecně zvýší mechanická výkonnost a povrchové vlastnosti [19].

3.3 Charakteristika plniva

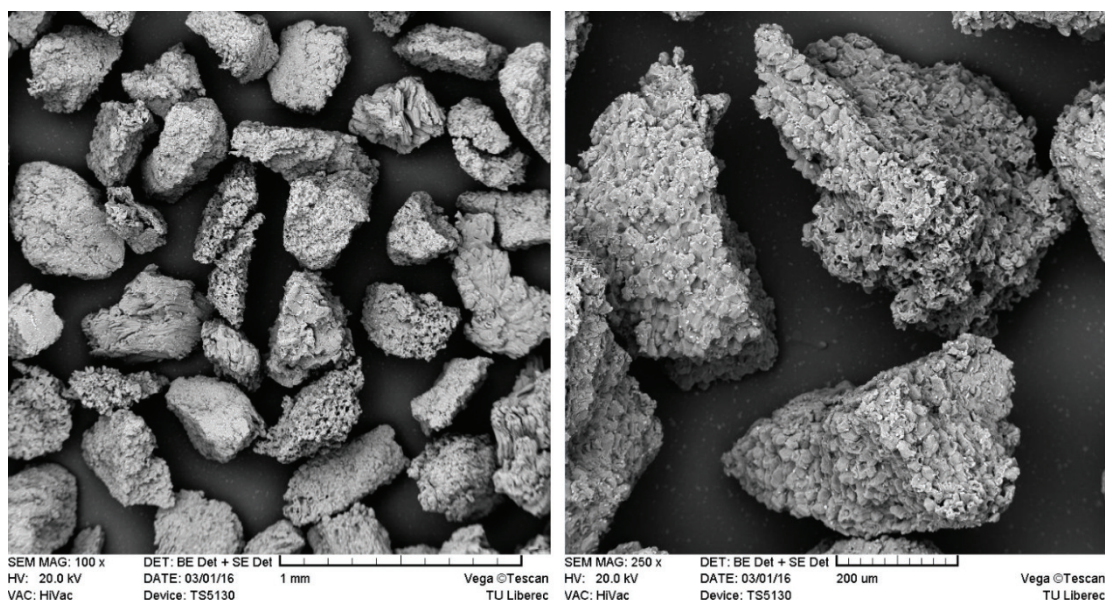
Pro experimentální výzkum vlastností kompozitů na bázi polypropylenu bylo použito částicové plnivo na bázi skořápek vlašského ořechu. Vlašské ořechy jsou plodem stromu ořešáku královského, resp. ořešáku vlašského, který může dorůst do výšky až 45 metrů. Ořešák královský je jedna z nejpěstovanějších dřevin na světě. Pěstuje se pro své plody (vlašské ořechy), jako okrasný a stínící strom, medonosná rostlina nebo i pro své kvalitní a relativně rychle rostoucí dřevo [20]. Ořechové skořápky (viz obr. 3.1) jsou tedy odpadním materiálem, z čehož plyne nízká cena. Skořápky byly koupené od výrobce jako drcené a před vlastní přípravou kompozitních struktur byly podrobeny alkalické úpravě, tj. zbavení nečistot, tuků, apod. Drcené skořápky se vložily do roztoku hydroxidu sodného (NaOH) o koncentraci 10 %, v tomto roztoku byly ponechány po dobu 2 hodin při teplotě (20 – 25) °C. Následně byly částice proplachovány vodou. Poslední částí přípravy částicového plniva před jeho zpracováním bylo sušení a to za účelem snížení obsahu vlhkosti. Sušení probíhalo ve skříňové sušárně Venticell za podmínek 70 °C po dobu 3 hodin, která má nucenou cirkulaci vzduchu, zaručující homogenní rozložení teploty v procesu sušení. Z obr. 3.2 je zřejmé, že struktura drceného vlašského ořechu před alkalickou úpravou není vhodná jako plnivo. Mnohem lepší struktura je na obr. 3.3, kde se po alkalické úpravě změnil povrch částic. Povrch se stal výrazně hrubší a je tak mnohem vhodnější jako plnivo v kompozitech z důvodu zvýšené adheze. Takto upravené částice o velikosti ca. (400 – 800) μm byly dále použity pro přípravu kompozitů granulací za studena.



Obr. 3.1 Skořápky vlašských ořechů [21]



Obr. 3.2 Mikroskopický snímek částic skořápek vlašského ořechu před alkalickou úpravou (SEM)



Obr. 3.3 Mikroskopický snímek částic skořápek vlašského ořechu po alkalické úpravě (SEM)

3.4 Příprava kompozitu granulací za studena

Částicový kompozitní materiál byl zhotoven technologií granulace za studena na granulární lince ZAMAK EHP – 2x130di (viz obr. 3.4), která je tvořená dvoušnekovým extrudérem se segmentovými šneky, tavicí komorou, granulární hlavou, vodní lázní, vodícími válečky, ventilátorem a nožovým mlýnem s podavači na sekání struny. Vstupním materiálem pro granulaci za studena byla polymerní matrice (PP) a upravené částice ořechových skořápek. Polymerní matrice byla vložena do násypky vylačovacího stroje, odkud byl materiál dávkován do tavicí

komory, kde byl účinkem teplotního ohřevu a tlaku, vyvolaného rotací šneku, plastifikován. Drť ořechových skořápek byla dávkována v množství 25 hm. %, v oblasti přední pozice šneku, aby nedošlo k její tepelné degradaci. Vytlačovaná struna se po ochlazení ve vodní lázni, o teplotě 20 °C sekala na požadovanou délku (3 – 4) mm, čímž vznikl granulát. Výsledkem granulace za studena byl granulát polypropylenu (PP) s 25 hm. % částicemi vlašského ořechu. Před samotnou výrobou zkušebních těles vstřikováním bylo nutné vyrobený granulát sušit a to z důvodu navlhavosti částic ořechu a způsobu výroby granulace za studena. K tomuto procesu byla použita vakuová sušárna Maguire LPD-100. Granulát byl sušen při teplotě 70 °C po dobu 90 minut. K výrobě kompozitů s 5 hm. % a 15 hm. % drcených skořápek vlašského ořechu, byl připravený granulát mísen (ředěn) čistým polypropylenem. Do všech směsí s částicemi ořechu byly přidány 4 hm. % Fusabondu (adhezního činidla). Smísen byl také čistý polypropylen s 4 hm. % adhezního činidla. Takto vzniklé směsi a čistý granulát polypropylenu bylo možné dále použít pro výrobu normalizovaných zkušebních vzorků technologií vstřikování.



Obr. 3.4 Granulační linka ZAMAK EHP – 2x130di a vytlačovaná struna [22]

3.5 Výroba zkušebních těles vstřikováním

Z připravených směsí granulátu kompozitního materiálu byla na vstřikovací stroji sloupové konstrukce Arburg Allrounder 270 S 400-100 (viz obr. 3.5) zhotovena víceúčelová zkušební tělesa typu A (ve tvaru oboustranných lopatek) v souladu s ČSN EN ISO 3167. Zkušební tělesa byla vstřikována podle obecných principů v souladu s mezinárodním předpisem ČSN EN ISO 294-1 [23] za technologických podmínek uvedených v tab. 3.2. K výrobě zkušebních těles byla

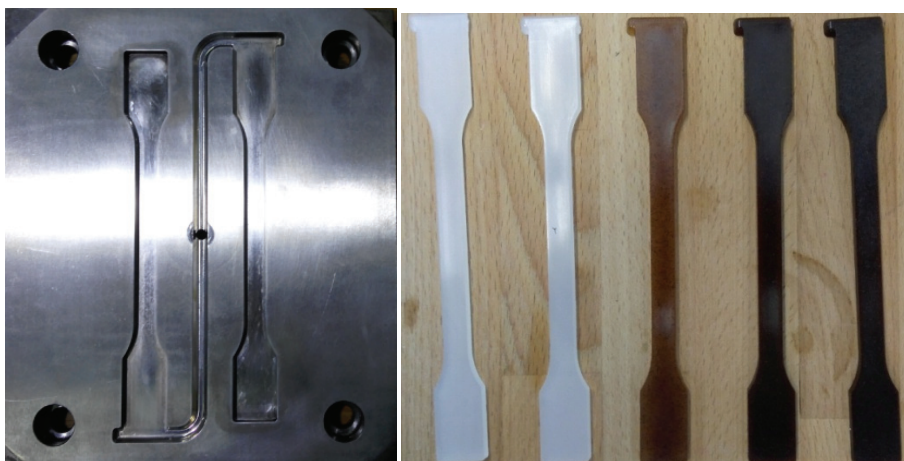
použita univerzální dvoudesková vstřikovací forma s výměnnou tvarovou deskou (tvárnici), odpovídající tvaru víceúhelníkového zkušební tělesa dle ČSN EN ISO 3167 (viz obr. 3.6). Zkušební tělesa (viz obr. 3.6) jsou určena pro stanovení tahových vlastností materiálu, z tohoto obrázku je také patrné, jak obsah plniva v kompozitu mění jeho vzhledové vlastnosti. Pro měření dalších mechanických vlastností, které byly zjišťovány při zatěžování v ohybu nebo rázovém namáhání bylo nutné ze zkušební tělesa obrobít vzorek obdélníkového průřezu o rozměrech (80 x 10 x 4) mm. Všechna zkušební tělesa byla po výrobě kondicionována a také zkoušena při standardních podmínkách 23/50 dle ČSN EN ISO 291.

Tab. 3.2 Technologické podmínky vstřikování

Parametr	Hodnota	Jednotka			
Teplota temperačního média formy	40	°C			
Doba cyklu	60	s			
Doba dotlaku	40	s			
Velikost dotlaku	40	MPa			
Velikost dávky	40	cm ³			
Bod přepnutí na dotlak	15	cm ³			
Vstřikovací rychlost	25	cm ³ /s			
Obvodová rychlost šneku	20	cm ³ /s			
Uzavírací síla formy	400	kN			
Teplotní profil tavící komory stroje					
Násypka	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna	tryska
40 °C	175 °C	190 °C	195 °C	200 °C	200 °C



Obr. 3.5 Vstřikovací stroj Arburg 270 S 400-100 [22]



Obr. 3.6 Univerzální dvoudesková vstřikovací forma (vlevo) a zkušební tělesa (vpravo), zleva Mosten MT 230, Mosten MT 230 a 4 hm. % Fusabondu, Mosten MT 230 s 4 hm. % Fusabondu a plnivem (o obsahu 5, 15 a 25 hm. %)

3.6 Analýza vlastností kompozitů

Vzhledem k zadání bakalářské práce byly stanoveny a posléze hodnoceny mechanické, fyzikální, reologické a termické vlastnosti polypropylenových výstřiků s částicemi ořechových skořápek. Veškeré užité vlastnosti materiálu byly stanoveny v souladu s mezinárodními předpisy ČSN EN ISO.

3.6.1 Stanovení hustoty

Hustota výstřiků byla stanovena dle ČSN EN ISO 1183-1 metodou A, tedy imerzní metodou. Tato metoda se používá pro pevné plasty bez dutin (s výjimkou prášků). Metoda spočívá ve vážení vzorku na vzduchu a poté v imerzní kapalině pomocí analytických vah se speciální konstrukcí viz obr. 3.7 [24].



Obr. 3.7 Analytické hustotní váhy AND GF-300 a průběh měření

Jako imerzní kapaliny bylo použito methanolu o hustotě 0,791 g/cm³ při teplotě 23 °C. Jako měřený vzorek byla použita část zkušebního tělesa o hmotnosti větší než 1 g. Hustota vzorků byla vypočtena dle rovnice (1) a jejich průměrné hodnoty se směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v tab. 3.3.

$$\rho_S = \frac{m_{S,A} \times \rho_{IL}}{m_{S,A} - m_{S,IL}} \quad (1)$$

kde je:

ρ_S	hustota zkušební vzorku o teplotě 23 °C	[g/cm ³]
$m_{S,A}$	zdánlivá hmotnost zkušební vzorku na vzduchu	[g]
$m_{S,IL}$	zdánlivá hmotnost zkušební vzorku v imerzní kapalině	[g]
ρ_{IL}	hustota imerzní kapaliny o teplotě 23 °C	[g/cm ³]

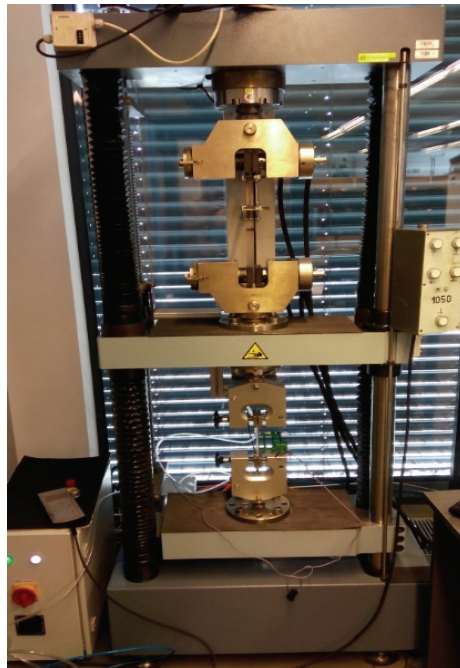
Tab. 3.3 Průměrné hodnoty hustoty PP a kompozitních materiálů

Mosten MT 230		ρ [g/cm ³]
Bez plniva a modifikátoru		0,909 ± 0,001
+4 % Fusabond	Bez plniva	0,908 ± 0,001
	5 % plniva	0,923 ± 0,002
	15 % plniva	0,962 ± 0,005
	25 % plniva	1,006 ± 0,003

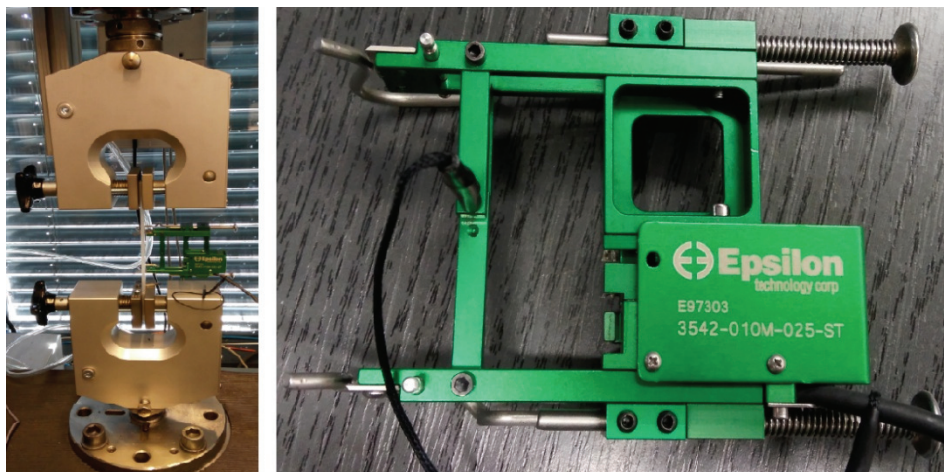
3.6.2 Stanovení tahových vlastností

Tahovou zkouškou se zjišťují nejdůležitější mechanické vlastnosti materiálů při jednoosém tahovém zatížení. Měření tahových vlastností zkušebních vzorků, mezi které patří napětí a poměrné prodloužení, bylo provedeno na víceúčelovém trhacím zařízení TiraTest 2300 (viz obr. 3.8). Zkušební těleso bylo mezi čelistmi, které byly od sebe vzdáleny 115 mm, protahováno konstantní rychlosti zkoušení 5 mm/min ve směru podélné osy až do jeho přetržení dle podmínek ČSN EN ISO 527-2 [25]. Během zkoušení se stanovila závislost změny délky vzorku na síle, která byla vyvinuta, resp. závislost napětí na (jmenovitém) poměrném prodloužení vzorku. Měření modulu pružnosti v tahu bylo provedeno na stejném zařízení, avšak s průtahoměrem Epsilon (viz obr. 3.9) při konstantní rychlosti zkoušení 1 mm/min. Modul pružnosti v tahu byl stanoven z naměřených hodnot napětí a poměrného prodloužení 0,05 % a 0,25 % (určený tedy jako sečna křivky napětí/poměrné prodloužení) v souladu s normou ČSN EN ISO 527-1 [25]. Pro každý materiál bylo

použito 10 zkušebních těles [9]. Průměrné hodnoty tahových vlastností se směrodatnými odchylkami, mezi které patří napětí na mezi kluzu, které je totožné s mezí pevnosti v tahu, jmenovité poměrné prodloužení při přetržení, neboli celková tažnost a modul pružnosti v tahu jsou uvedeny v tab. 3.4. Hodnoty měrné pevnosti v tahu a měrného modulu pružnosti v tahu jsou na základě měřených hodnot a hustoty materiálu uvedeny v tab. 3.5.



Obr. 3.8 Víceúčelové trhací zařízení TiraTest 2300



Obr. 3.9 Měření modulu pružnosti v tahu s průtahoměrem Epsilon (vpravo detail zařízení)

Tab. 3.4 Průměrné hodnoty tahových vlastností PP a kompozitních materiálů

Mosten MT 230		σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]
Bez plniva a modifikátoru		35,6 ± 0,5	280,7 ± 34,5	2053 ± 30
+4 % Fusabond	Bez plniva	33,8 ± 0,2	325,7 ± 48,5	1914 ± 47
	5 % plniva	32,6 ± 0,4	7,4 ± 0,6	1936 ± 70
	15 % plniva	28,1 ± 0,3	4,6 ± 0,4	2329 ± 128
	25 % plniva	25,2 ± 0,2	2,9 ± 0,3	2675 ± 137

Tab. 3.5 Měrné hodnoty tahových vlastností PP a kompozitních materiálů

Mosten MT 230		σ_m/ρ [MPa·cm ³ /g]	E_t/ρ [MPa·cm ³ /g]
Bez plniva a modifikátoru		39,2	2259
+4 % Fusabond	Bez plniva	37,2	2107
	5 % plniva	35,3	2096
	15 % plniva	29,2	2420
	25 % plniva	25,0	2660

3.6.3 Stanovení ohybových vlastností

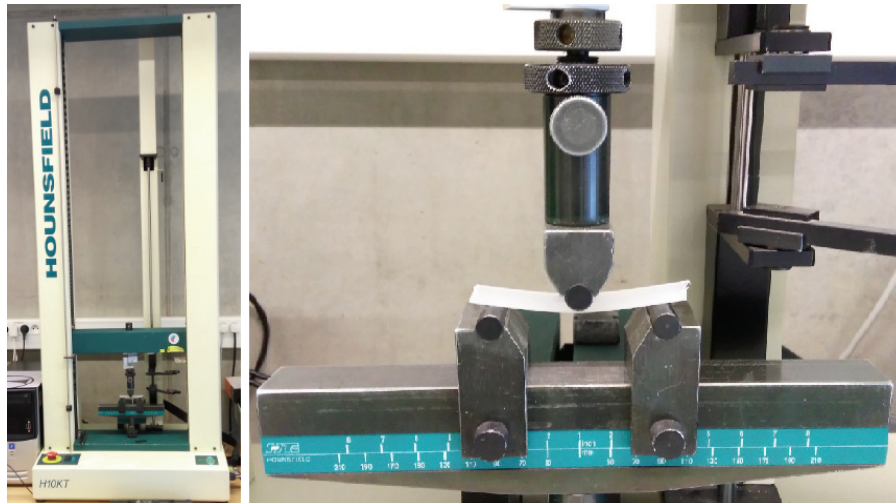
Pomocí ohybové zkoušky lze určit pevnost v ohybu, modul pružnosti v ohybu a další závislosti mezi napětím a deformací za definovaných podmínek v souladu s ČSN EN ISO 178 [26]. Zkušební vzorky o rozměrech (80 x 10 x 4) mm byly vytvořeny obrobením ze střední části víceúčelového zkušební tělesa v souladu s ISO 20753. Měření ohybových vlastností deseti zkušebních vzorků pro každý materiál, bylo provedeno na zařízení HOUNSFIELD H10KT, viz obr. 3.10. Zkušební těleso bylo umístěno jako nosník na dvou podpěrách, které mezi sebou měly vzdálenost 64 mm. Měřené těleso bylo zatěžováno konstantní rychlostí trnu působícího uprostřed rozpětí podpěr tak dlouho, dokud nebyla dosažena předem stanovená hodnota deformace, která se nachází za mezí pevnosti v ohybu. Zkouška probíhala za konstantní rychlosti 2 mm/min. Během zkoušky byla zaznamenávána závislost napětí v ohybu na deformaci ohybem, viz obr. 3.11. Průměrné hodnoty napětí v ohybu a modulu pružnosti v ohybu se směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v tab. 3.6. Hodnoty měrné pevnosti v ohybu a měrného modulu pružnosti v ohybu jsou zobrazeny v tab. 3.7.

Modul pružnosti v ohybu byl stanoven v souladu s ČSN EN ISO 178 z hodnot napětí a průhybu, odpovídající daným hodnotám deformace ohybem 0,05 % a 0,25 %. Modul pružnosti v ohybu E_f byl vypočítán z rovnice (2):

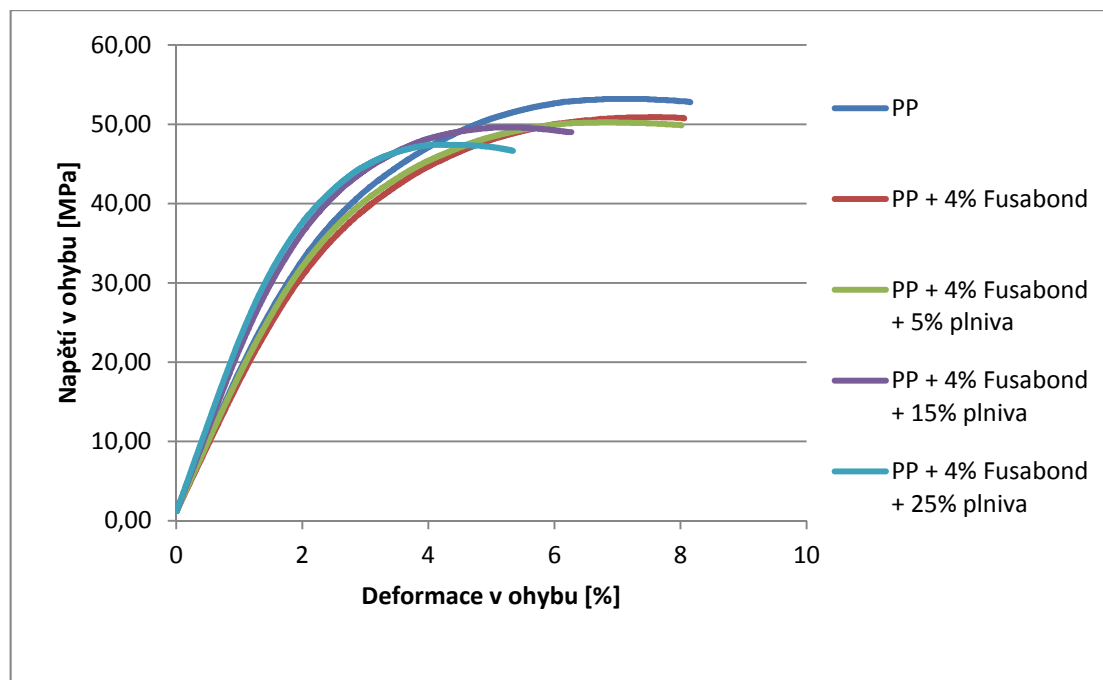
$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \quad (2)$$

kde je:

σ_{f1}	napětí v ohybu, měřené při průhybu s_1	[MPa]
σ_{f2}	napětí v ohybu, měřené při průhybu s_2	[MPa]
ε_{f1}	deformace ohybem (0,05 %), měřená při průhybu s_1	[%]
ε_{f2}	deformace ohybem (0,25 %), měřená při průhybu s_2	[%]



Obr. 3.10 Zařízení HOUNSFIELD H10KT (vlevo) a měření ohybových vlastností včetně umístění zatěžovaného vzorku (vpravo)



Obr. 3.11 Závislost napětí v ohybu na deformaci

Tab. 3.6 Průměrné hodnoty ohybových vlastností PP a kompozitních materiálů

Mosten MT 230		σ_{FM} [MPa]	E_f [MPa]
Bez plniva a modifikátoru		53,2 ± 0,4	1731 ± 52
+4 % Fusabond	Bez plniva	51,0 ± 0,4	1620 ± 20
	5 % plniva	50,4 ± 0,2	1750 ± 37
	15 % plniva	49,5 ± 0,4	1960 ± 49
	25 % plniva	47,4 ± 0,6	2221 ± 38

Tab. 3.7 Měrné hodnoty ohybových vlastností PP a kompozitních materiálů

Mosten MT 230		σ_{FM}/ρ [MPa·cm ³ /g]	E_f/ρ [MPa·cm ³ /g]
Bez plniva a modifikátoru		58,6	1905
+4 % Fusabond	Bez plniva	56,2	1784
	5 % plniva	54,6	1896
	15 % plniva	51,4	2037
	25 % plniva	47,2	2208

3.6.4 Stanovení rázové houževnatosti Charpy

Podstata zkoušky spočívá v tom, že zkušební těleso umístěné vodorovně na podpěrách je přeraženo úderem rázového kyvadla, přičemž směr rázu je veden středem vzdálenosti mezi podpěrami. Zkušební těleso je ohýbáno vysokou nominálně konstantní rychlostí. Tato metoda je vhodná ke zkoumání rázového chování určitých typů zkušebních těles za definovaných podmínek rázu a k posouzení křehkosti či houževnatosti zkušebních těles. Měření bylo provedeno na přístroji Ceast Resil 5.5, viz obr. 3.12. Ke stanovení rázové houževnatosti (a_{cU}) bylo zvoleno kladivo s nominální energií (E_{nom}) 5 J. Rázová houževnatost byla stanovena na deseti zkušebních tělesech předepsaných rozměrů (80 x 10 x 4) mm dle ČSN EN ISO 179-1 [27]. Tělesa byla zhotovena obrobením z víceúčelových těles typu A dle ČSN EN ISO 3167 a kondicionována ve standardním prostředí 23/50. Ve stejném prostředí jako byla provedena kondicionace, se provedla zkouška rázové houževnatosti Charpy.

Před samotným započítáním zkoušky bylo nutné měřicí přístroj kalibrovat a seřadit tak, aby při nárazu kladiva došlo k dotyku s celou tloušťkou zkušebního tělesa. Poté byl proveden ráz kladiva tzv. na slepo, což je ráz bez zkušebního tělesa, který slouží k zjištění ztráty energie mechanickým třením a odporem vzduchu. Tato ztrátová energie byla zaznamenána přístrojem a od každého měření byla tato hodnota

odečtena. Rázové kladivo bylo zajištěno do výchozí pozice a zkušební těleso se umístilo vodorovně na podpěry tak, aby střed tělesa ležel v dráze kladiva. Po uvolnění kladiva bylo zkušební těleso přeraženo a zaznamenána energie potřebná k jeho přeražení. Všechna tělesa byla přeražena typem přeražení „C“, což je úplné přeražení, při kterém byla zkušební tělesa rozdělena na kusy [27]. Z energie potřebné k přeražení zkušebního tělesa se pro každý vzorek dle rovnice (3) vypočítala rázová houževnatost. Průměrné hodnoty rázové houževnatosti Charpy se směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v tab. 3.8.

$$a_{cU} = \frac{E_c}{h \cdot b} \times 10^3 \quad (3)$$

kde je:

- a_{cU} rázová houževnatost Charpy zkušebních těles bez vrubu [kJ/m²]
 E_c korigovaná energie spotřebovaná při přeražení zkušebního tělesa [J]
 h tloušťka zkušebního tělesa [mm]
 b šířka zkušebního tělesa [mm]



Obr 3.12 Přístroj Ceast Resil 5.5

Tab. 3.8 Průměrné hodnoty rázové houževnatosti Charpy PP a kompozitních materiálů

Mosten MT 230		a_{cU} [kJ/m ²]
Bez plniva a modifikátoru		104,1 ± 13,2
+4 % Fusabond	Bez plniva	97,2 ± 18,8
	5 % plniva	17,5 ± 4,1
	15 % plniva	10,7 ± 2,1
	25 % plniva	9,0 ± 1,2

3.6.5 Stanovení vrubové houževnatosti Charpy

Zkouška spočívá v zeslabení zkušebního tělesa vrubem a hodnotí se vrubová houževnatost materiálu. Princip zkoušky vrubové houževnatosti je stejný jako princip zkoušky rázové houževnatosti, viz kap. 3.6.4. Namísto kladiva s nominální energií 5 J bylo použito kladivo s nominální energií 0,5 J. Rozdílem této zkoušky oproti zkoušce rázové houževnatosti Charpy je opatření zkušebního tělesa vrubem typu A dle ČSN EN ISO 179-1, který byl zhotoven na mechanické vrubovačce CEAST s digitálním mikrometrem s přesností 0,001 mm, viz obr 3.13. Ráz kladiva byl veden na užší stranu zkušebního tělesa opatřeného vrubem a na opačnou stranu, než na které byl umístěn vrub. Vrbová houževnatost byla vypočítána z rovnice (4) [27]. Průměrné hodnoty se směrodatnými odchylkami jsou zaznamenány v tab. 3.9.

$$a_{cA} = \frac{E_c}{h \cdot b_N} \times 10^3 \quad (4)$$

kde je:

a_{cA} vrubová houževnatost Charpy s vrubem typu A [kJ/m²]

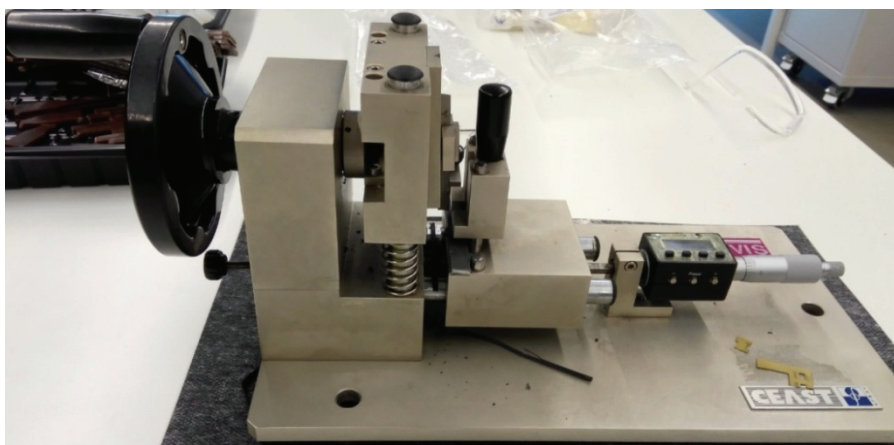
E_c korigovaná energie spotřebovaná při přeražení zkušebního tělesa [J]

h tloušťka zkušebního tělesa [mm]

b_N šířka zkušebního tělesa pod vrubem [mm]

Tab. 3.9 Průměrné hodnoty vrubové houževnatosti Charpy PP a kompozitních materiálů

Mosten MT 230		a_{cA} [kJ/m ²]
Bez plniva a modifikátoru		3,2 ± 0,3
+4 % Fusabond	Bez plniva	3,4 ± 0,2
	5 % plniva	2,9 ± 0,2
	15 % plniva	2,0 ± 0,4
	25 % plniva	1,8 ± 0,4



Obr. 3.13 Mechanická vrubovačka CEAST s digitálním mikrometrem

3.6.6 Stanovení tokových vlastností metodou MVR

Znalost tokových vlastností a reologického chování tavenin polymerů je velmi důležitá jak pro výrobce surovin, tak pro jejich zpracovatele, výrobce strojů a nástrojů (forem). V této kapitole byly porovnávány tokové vlastnosti tavenin kompozitů a čistého polypropylenu stanovením objemového indexu toku taveniny (MVR) [9]. Měření bylo provedeno na kapilárním výtlačném plastometru fy. Ceast S.p.A. (viz obr. 3.14) v souladu s normou ČSN EN ISO 1133-1 [28].



Obr. 3.14 Kapilární výtlačný plastometr fy. Ceast S.p.A.

Před měřením byl granulát sušen při teplotě 80 °C po dobu 6 hodin v sušárně Venticell s nucenou cirkulací vzduchu. Před započítáním série zkoušek bylo nutno zajistit, aby byly válec a píst plastometru ponechány alespoň 15 minut při zvolené teplotě. Stanovení objemového indexu toku taveniny spočívalo v umístění vysušeného granulátu do vyhřívaného válce o teplotě 200 °C. Granulát byl po dobu 300 sekund přehříván a poté působením pístu se závažím o hmotnosti 2,16 kg vytlačován ze standardní trysky o délce 8 mm a průměru otvoru 2,095 mm po předem stanovené dráze pohybu pístu 30 mm. Na základě dráhy pohybu pístu, průměrného průřezu pístu a válce a času potřebného k vytlačení taveniny plastu byl stanoven objemový index toku taveniny, viz rovnice (5). Měření probíhalo zcela automaticky na základě předvolených hodnot. Výsledné průměrné hodnoty MVR se směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v tab. 3.10.

$$MVR_{(200;2,16)} = \frac{A \times 600 \times l}{t} \quad (5)$$

kde je:

- A průměrný průřez pístu a válce (= 0,711 cm²) [cm²]
 600 faktor pro převod centimetrů krychlových za sekundu na centimetry krychlové za 10 minut (600 sekund)
 l stanovená vzdálenost, kterou urazí píst [cm]
 t doba, za kterou urazí píst stanovenou vzdálenost [s]

Tab. 3.10 Průměrné hodnoty objemového indexu toku taveniny PP a kompozitních materiálů

Mosten MT 230		MVR [cm ³ /10min]
Bez plniva a modifikátoru		23,6 ± 0,5
+4 % Fusabond	Bez plniva	22,9 ± 0,1
	5 % plniva	19,6 ± 0,2
	15 % plniva	14,3 ± 0,2
	25 % plniva	10,3 ± 0,2

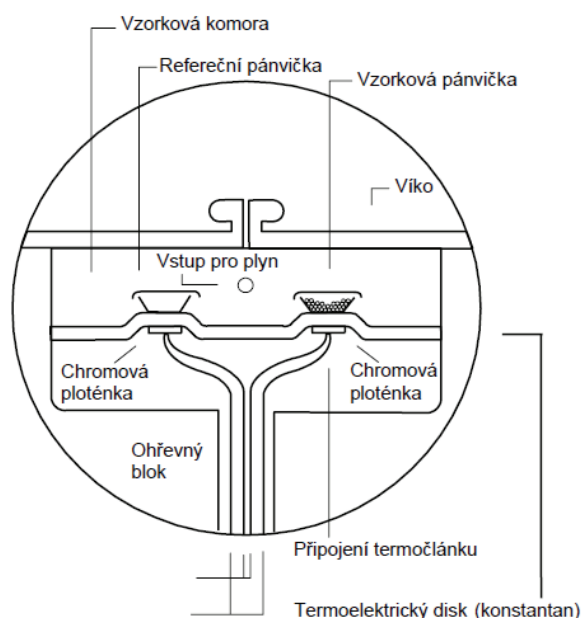
3.6.7 Studium termických a strukturních vlastností vzorků metodou diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)

Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) je nejvíce používanou metodou termických analýz pro charakterizaci plastů, která nachází své uplatnění jak ve výzkumu, vývoji, tak i v průmyslové praxi v oblasti vstupní a výstupní kontroly. Metoda spočívá v tom, že sledovaný vzorek je spolu s referenčním vzorkem vystavován lineárnímu ohřevu (až do roztavení) a následnému chlazení, přitom se plynule mění rychlosti tepelných toků ve vzorcích, které jsou úměrné okamžitému měrnému teplu daného materiálu. Podstatou metody je měření difference tepelných toků při ohřevu nebo chlazení vzorků pro zachování nulového teplotního rozdílu mezi nimi a to v závislosti na teplotě nebo čase. Výsledkem je závislost mezi termickými vlastnostmi a molekulární strukturou plastu, jeho morfologií a podmínkami při jeho výrobě [29, 30].

Pokud se teplo spotřebovává, nastává tzv. endotermický děj a entalpie se zvyšuje. Naopak, pokud se teplo uvolňuje, dochází k tzv. exotermickému ději, při kterém se entalpie snižuje. Entalpická změna vyjadřuje změnu vnitřní energie, ke které dochází se změnou teploty ve sledovaném vzorku. K měření se využívá

kalorimetru s tepelným tokem nebo s kompenzací příkonu. Pro experimentální měření byla použita metoda diferenciální snímací kalorimetrie s tepelným tokem [31, 32].

U této metody jsou oba vzorky (zkušební i referenční) umístěny do společné kalorimetrické cely v pánvičkách na samostatných teplotních čidlech spojených tepelným mostem (viz obr. 3.15). Při lineárním zahřívání vzniká rozdíl teplot mezi oběma vzorky, který je vyvolán endotermickými nebo exotermickými ději. Tento rozdíl teplot je přístrojem zaznamenáván jako tepelný tok mezi oběma pánvičkami a je převeden na energetický ekvivalent. Díky tomuto energetickému ekvivalentu jsou výstupy z obou teplotních čidel analogické a vzájemně srovnatelné [33].



Obr. 3.15 Schéma kalorimetrické cely zařízení DSC s tepelným tokem [34]

Výstupem diferenciální snímací kalorimetrie je množství energie, které se musí do systému dodat nebo odvést, ať už se jedná o referenční nebo zkušební vzorek. Graficky je vše zaznamenáno ve formě DSC termogramu, kde je zobrazena závislost tepelného toku na čase, případně na teplotě [30, 35].

Měření probíhá v prostředí inertního plynu, kterým bývá nejčastěji dusík. Inertní plyn zabraňuje degradaci materiálu při jeho ohřevu a zajišťuje odvod plynných produktů, které mohou vznikat při zahřívání a ovlivnit tak měření. Správné měření a vyhodnocení dat ovlivňují faktory jako hmotnost vzorku, příprava vzorku, rychlost ohřevu, typ plynu a jeho průtoková rychlost. Hlavním faktorem, který

u DSC analýzy ovlivňuje citlivost jednotlivých fázových přechodů, je hmotnost zkušební vzorku [35]. Aplikační možnosti DSC metody jsou velmi rozsáhlé a jsou definovány v jednotlivých částech předmetové normy ČSN EN ISO 11357 [36]. Mezi nejdůležitější však patří určení přechodových teplot polymeru (zeskelnění, tání a krystalizace), hodnocení kvality dílů a procesu zpracování. Pomocí diferenciální snímací kalorimetrie lze objasnit, proč daný výrobek praská a při mechanickém zatížení se chová jinak, než je od něj očekáváno [30].

Postup měření termických vlastností metodou DSC

Z připravených zkušebních těles ve tvaru oboustranných lopatek byly z jejich středové části odebrány vzorky o velmi malé hmotnosti: $(9,7 \pm 0,4)$ mg, které byly váženy na laboratorních analytických vahách Mettler Toledo XSE 105 Dual Range s přesností 0,01 mg (viz obr. 3.16). Při větší toleranci hmotnosti vzorků bychom mohli dostat výsledky s větší systematickou chybou. Proto je důležité, aby vzorky měly co nejvíce podobnou hmotnost. Po navážení na vahách se vzorky vložily do hliníkové pánvičky a zalisovaly pomocí ručního lisu Mettler Toledo (viz obr. 3.16). Horní víko pánvičky bylo propíchnuto tenkou ostrou jehlou, to umožňuje únik plynu, který může vzniknout při zahřívání. Hliníkové pánvičky se používají kvůli svým materiálovým vlastnostem, mezi které patří inertnost vůči zkoumanému vzorku, dále velká tepelná vodivost a dobrá distribuce tepla do zkušební vzorku.



Obr. 3.16 Analytické váhy Mettler Toledo XSE 105 Dual Range (vlevo) [37], a ruční lis (vpravo)

Hliníkové pánvičky se zkušebními vzorky byly umístěny do zásobníku DSC kalorimetru Mettler Toledo DSC 1/700 (viz obr. 3.17), odkud si je automatický podavač postupně odebíral a vkládal do měřící cely zařízení, kde společně

s referenčním vzorkem podstoupily měření. Za referenční vzorek, neboli teplotně inertní standart, byl použit vzduch, resp. prázdná hliníková pánvička [30].



Obr. 3.17 DSC kalorimetr Mettler Toledo DSC 1/700 [38]

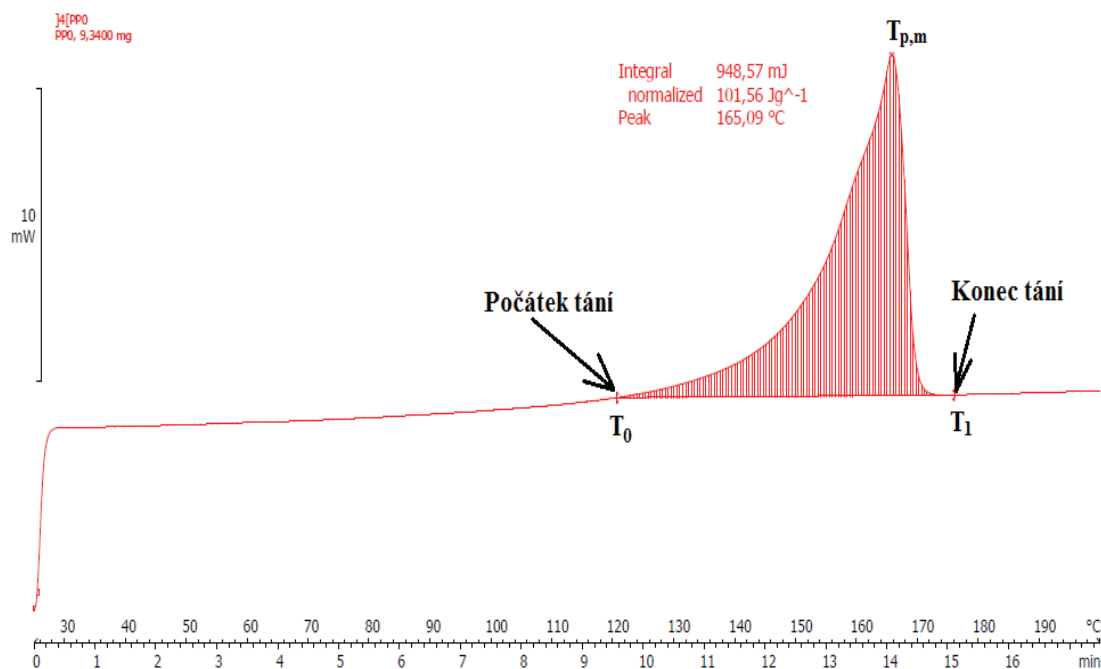
Měření probíhalo podle nastaveného teplotního programu (viz tab. 3.11), který zahrnoval počáteční a konečnou teplotu, rychlost ohřevu i chlazení a rychlost průtoku inertního plynu (dusíku). Zkušební vzorky byly v souladu s předpisem ČSN EN ISO 11357 vystaveny dvěma fázím ohřevu. První fází ohřevu se odstranila tepelná historie materiálu v důsledku jeho zpracování a provedla se do roztavení polymeru. Druhá fáze ohřevu následovala po ochlazení vzorku a umožnila charakterizaci skutečných termických vlastností materiálu.

Tab. 3.11 Teplotní program při DSC analýze

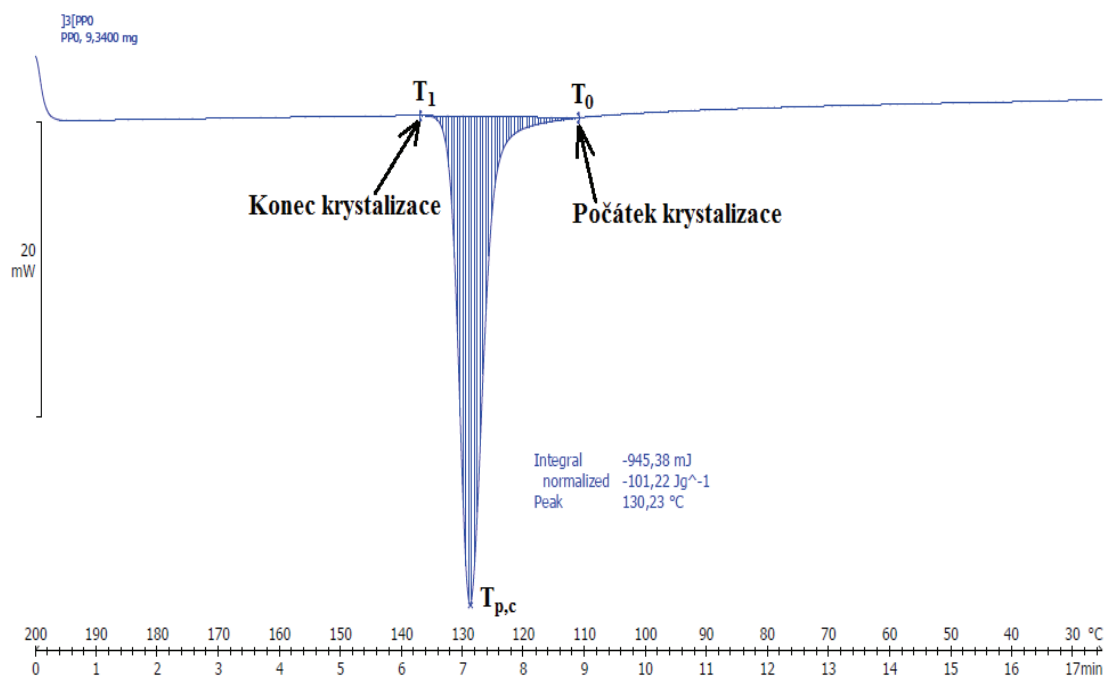
I. Fáze ohřevu	Hodnota	Jednotka
Počáteční teplota	25	°C
Konečná teplota	200	°C
Rychlost ohřevu - lineární	10	°C/min
Průtok inertního plynu (dusíku)	50	ml/min
II. Izoterma	200 °C/5 min	
III. Fáze chlazení		
Počáteční teplota	200	°C
Konečná teplota	25	°C
Rychlost chlazení - lineární	10	°C/min
Průtok inertního plynu (dusíku)	50	ml/min
IV. Fáze ohřevu: totožná s fází I.		

Výsledkem DSC měření je kalorimetrická křivka tzv. termogram, neboli teplotní, popřípadě časová závislost difference tepelných příkonů mezi zkušebním a referenčním vzorkem. Z termogramu se dají vyčíst důležité informace o přechodových teplotách polymeru (teplotě skelného přechodu, teplotě tání a teplotě krystalizace). Křivky byly vyhodnoceny v programu STARe Evaluation Software [30, 31]. Z DSC termogramů byly zjišťovány teplotní vlastnosti, jako jsou teploty píků endotermního maxima (teplota tání $T_{p,m}$) a exotermního minima (teplota krystalizace $T_{p,c}$). Zjišťována byla také plocha úměrná teplotě tání a teplotě krystalizace, tedy velikost změn entalpie tání (ΔH_m) a entalpie krystalizace (ΔH_c), viz obr. 3.18 a obr. 3.19.

Velikost změny entalpie tání a krystalizace je úměrná ploše pod píkem příslušné reakce. Protože z termogramů není jednoznačně patrné, kde se nachází počátky a konce reakcí, bylo nutné DSC křivku derivovat. Po provedení první derivace je zřejmé, kde nastává počátek a konec tání, popř. krystalizace. Změna entalpie fázové přeměny se následně zjistila integrací části DSC křivky píku, ohraničené teplotou počátku a konce reakce, viz rovnice (6). V tabulce 3.12 a 3.13 jsou uvedeny průměrné hodnoty změn entalpií tání a krystalizace, dále také teploty tání a krystalizace [30].



Obr. 3.18 DSC termogram pro materiál Mosten MT 230 (fáze druhého ohřevu)



Obr. 3.19 DSC termogram pro materiál Mosten MT 230 (fáze druhého chlazení)

$$\Delta H = \int_{T_0}^{T_1} \Delta c_p dT \quad (6)$$

kde je:

ΔH	změna měrné entalpie vzorku	[J/g]
Δc_p	změna měrné tepelné kapacity při konstantním tlaku	[mW]
T_0	počáteční teplota fázové přeměny	[°C]
T_1	konečná teplota fázové přeměny	[°C]

Dalším sledovaným parametrem při DSC analýze byl stupeň krystalinity daného materiálu. Krystalické (semikrystalické) plasty vykazují určitý stupeň uspořádanosti, ten se označuje jako stupeň krystalinity (pohybuje se zpravidla od 40 do 90 %) a vyjadřuje relativní podíl uspořádaných oblastí uložených mezi oblastmi amorfními. Stupeň krystalinity nemůže nikdy dosáhnout 100 %, proto se krystalické plasty označují jako semikrystalické. Plasty s takto nadmolekulární strukturou jsou mléčně zakalené a jsou charakterizovány houževnatostí materiálu. Pro výpočet stupně krystalinity byla použita rovnice (7) a výsledky jsou uvedeny v tab. 3.14 [39].

$$x_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m100} \cdot (1-x)} \quad (7)$$

kde je:

x_c	stupeň krystalinity	[-]
ΔH_m	změna měrné entalpie tání vzorku	[J/g]
ΔH_{m100}	změna měrné entalpie tání plně krystalického vzorku, pro PP = 207,1 [40]	[J/g]
x	podíl plniva	[-]

Tab. 3.12 Hodnoty změny entalpie a teploty tání PP a kompozitních materiálů

Mosten MT 230		$T_{p,m}$ [°C]	ΔH_m [J/g]
Bez plniva a modifikátoru		165,1	101,6
+4 % Fusabond	Bez plniva	164,9	100,3
	5 % plniva	164,9	95,6
	15 % plniva	165,4	84,9
	25 % plniva	165,1	68,7

Tab. 3.13 Hodnoty změny entalpie a teploty krystalizace PP a kompozitních materiálů

Mosten MT 230		$T_{p,c}$ [°C]	ΔH_c [J/g]
Bez plniva a modifikátoru		130,2	101,2
+4 % Fusabond	Bez plniva	130,4	96,6
	5 % plniva	130,5	93,9
	15 % plniva	132,0	83,1
	25 % plniva	131,8	69,0

Tab. 3.14 Stupeň krystalinity PP a kompozitních materiálů

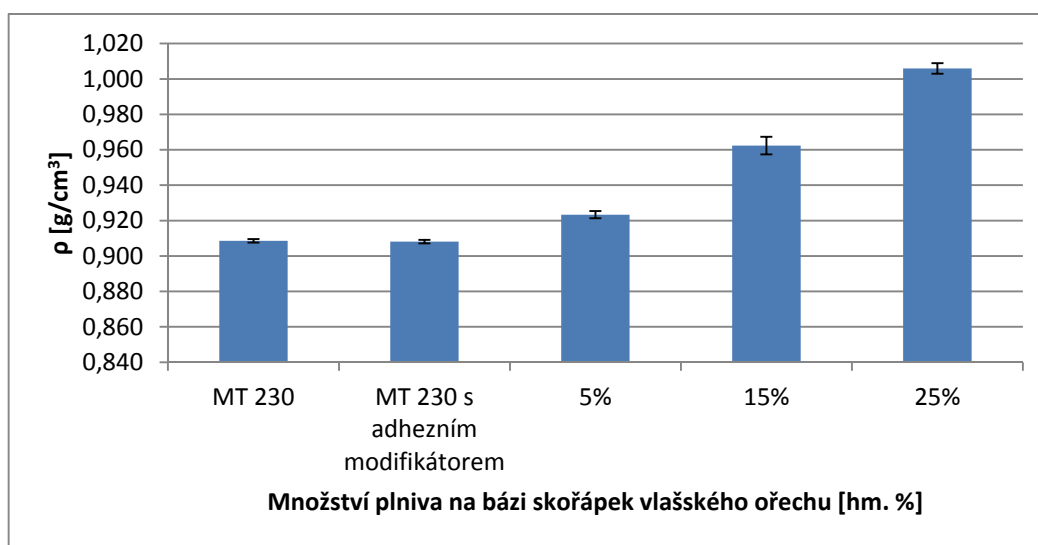
Mosten MT 230		x_c [-]
Bez plniva a modifikátoru		0,49
+4 % Fusabond	Bez plniva	0,48
	5 % plniva	0,49
	15 % plniva	0,48
	25 % plniva	0,44

4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuse

V grafických závislostech užitečných vlastností materiálu na obsahu částicového plniva (drcených skořápek vlašského ořechu) je zobrazen nejprve čistý polypropylen Mosten MT 230, s a bez adhezního činidla Fusabond (4 hm. %) a dále kompozitní systémy na bázi polypropyleny, s 4 hm. % adhezního činidla a drcenými skořápkami ořechu o obsahu 5 hm. %, 15 hm. % a 25 hm. %.

4.1 Vyhodnocení hustoty

Měření hustoty imerzní metodou bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN ISO 1183-1. Z obr. 4.1 je zřejmé, že přidáním částicového plniva do polypropyleny Mosten MT 230 se zvyšuje hustota kompozitu. Přidáním 5 hm. % plniva se zvýší hustota o 2 % oproti základnímu polypropyleny Mosten MT 230. V případě přidání 15 hm. % částic ořechu vzrostla o 6 %. Nejvyšší nárůst hustoty byl naměřen při 25 hm. % plniva a to o 11 %. Přidáním adhezního modifikátoru do polypropyleny se hustota vzorků nemění.



Obr. 4.1 Hustota PP Mosten MT 230 a kompozitů s plnivem

4.2 Vyhodnocení tahových vlastností

Ze získaných hodnot tahových vlastností uvedených v tab. 3.4 a 3.5 byly sestrojeny grafické závislosti meze pevnosti, měrné meze pevnosti, jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení, modulu pružnosti v tahu a měrného modulu pružnosti v tahu na hmotnostním obsahu částicového plniva, které jsou zobrazeny na

obr. 4.2 až 4.6. Měření tahových vlastností bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN ISO 527-1/2. Maximálního napětí v tahu bylo dosaženo na mezi kluzu, tudíž je mez pevnosti s napětím na mezi kluzu totožná.

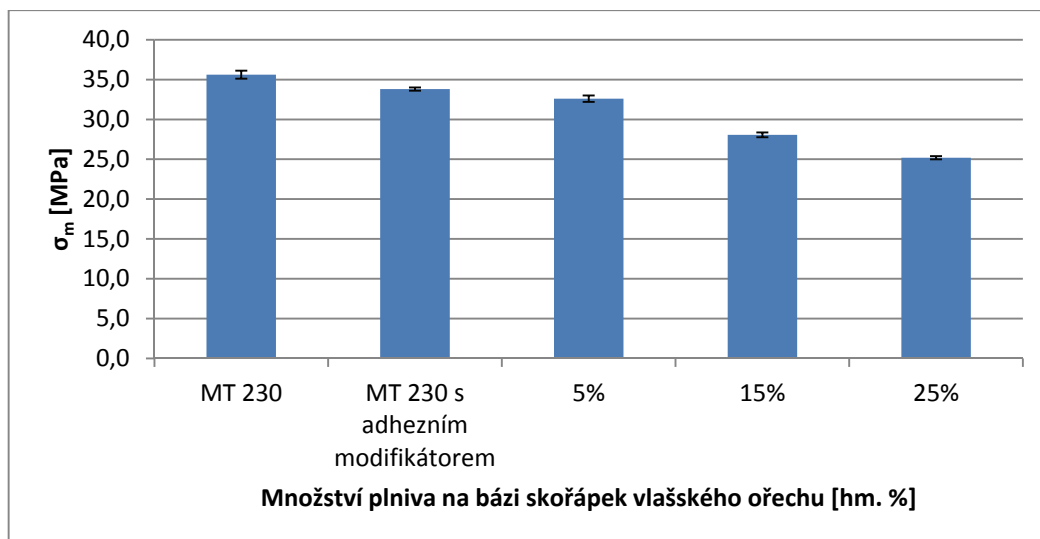
Z obr. 4.2 je patrné, že přidáním částic ořechu klesá mez pevnosti v tahu. Při porovnání čistého Mostenu MT 230 a téhož polypropylenu s přidáním modifikátorem (adhezním činidlem) se mez pevnosti snížila o 5 %. Přidáním 5 hm. %, 15 hm. % a 25 hm. % plniva se snížila o 8 %, 21 % a 29 %.

Měrná pevnost v tahu, (viz obr. 4.3) se snižuje přidáním částic ořechu. Přidáním 5 hm. %, 15 hm. % a 25 hm. % plniva se měrná pevnost v tahu snížila o 10 %, 26 % a 36 %.

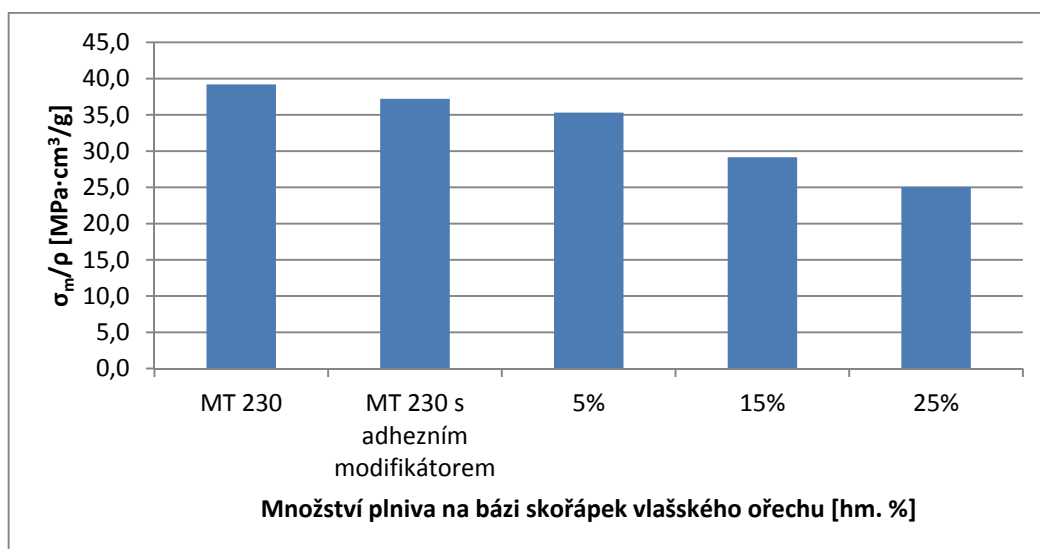
Nejvýraznější vliv částicového plniva na mechanické vlastnosti kompozitů je zřejmý z hodnocení jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení (celkové tažnosti), viz obr. 4.4. Částice ořechu snižují celkovou tažnost kompozitního materiálu. V případě kompozitu s plnivem o obsahu 5 hm. %, 15 hm. % a 25 hm. % je pokles celkové tažnosti kompozitního materiálu zaznamenán o 97 %, 98 %, resp. 99 %. Přidáním adhezního modifikátoru do Mostenu MT 230 se jmenovité poměrné prodloužení při přetržení naopak zvýší o 16 %.

Poslední hodnocenou vlastností při zatěžování v tahu byl modul pružnosti v tahu (E_t), u kterého dochází s rostoucím obsahem částic k nárůstu hodnot. Grafické vyhodnocení je znázorněno na obr. 4.5. Přidáním adhezního modifikátoru Fusabond se modul pružnosti v tahu sníží o 7 %, pokud vzorky obsahují plnivo, modul pružnosti v tahu se zvyšuje. Přidáním 5 hm. % částic ořechových skořápek o 6 % oproti čistému Mostenu MT 230. Při 15 hm. % plniva se hodnoty dostávají již nad hodnotu polypropylenu Mosten MT 230 o 13 %. Největší očekávaná změna modulu pružnosti v tahu byla zaznamenána u kompozitu s obsahem plniva 25 hm. % a to až o 30 % v porovnání s čistým polypropylenem.

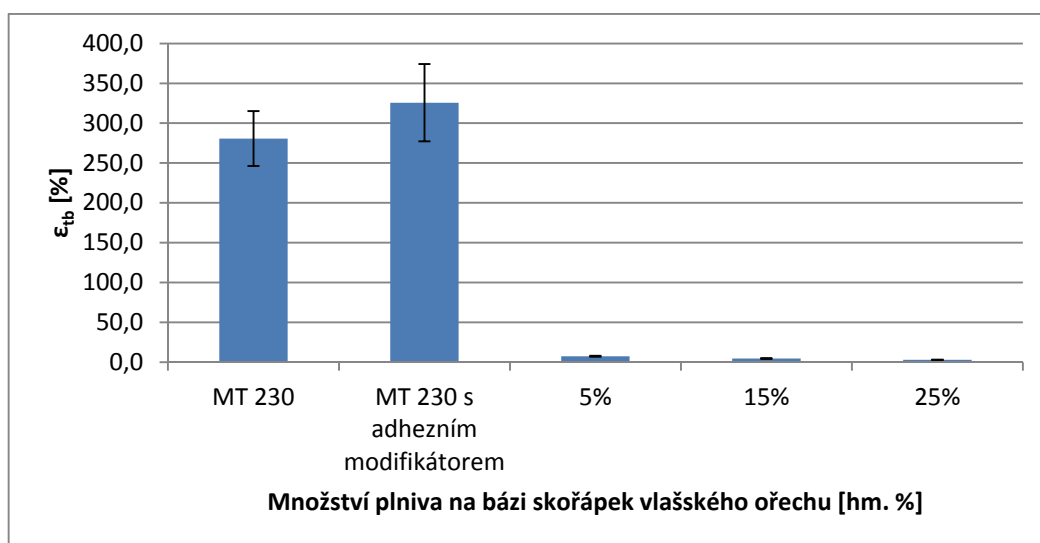
Měrný modul pružnosti v tahu, (viz obr. 4.6) se zvyšuje s rostoucím obsahem částic ořechu v kompozitu, výjimkou je kompozit s 5 hm. % plniva. Přidáním 15 hm. % a 25 hm. % plniva se zvýšil o 7 %, resp. o 18 %.



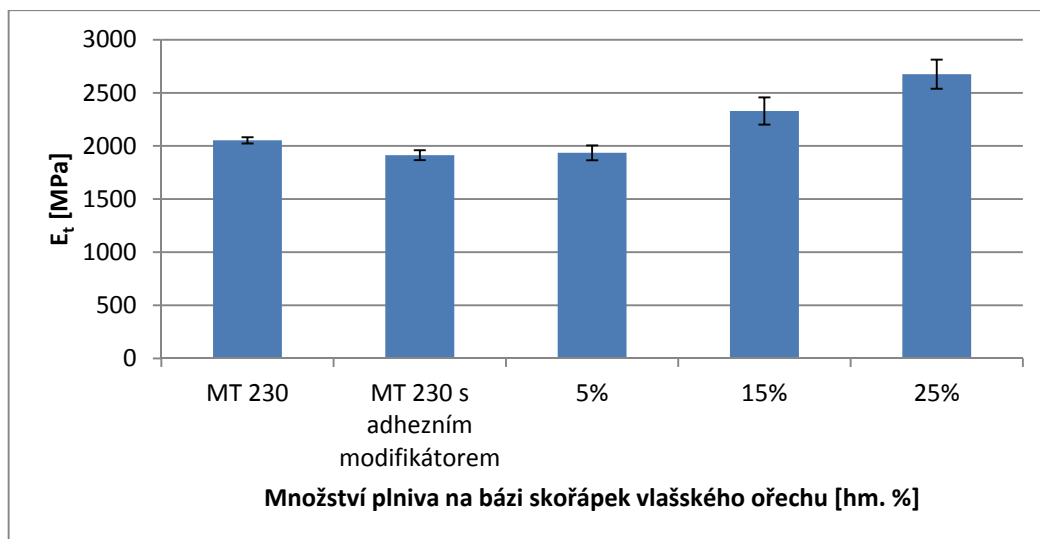
Obr. 4.2 Mez pevnosti v tahu PP Mosten MT 230 a kompozitů s plnivem



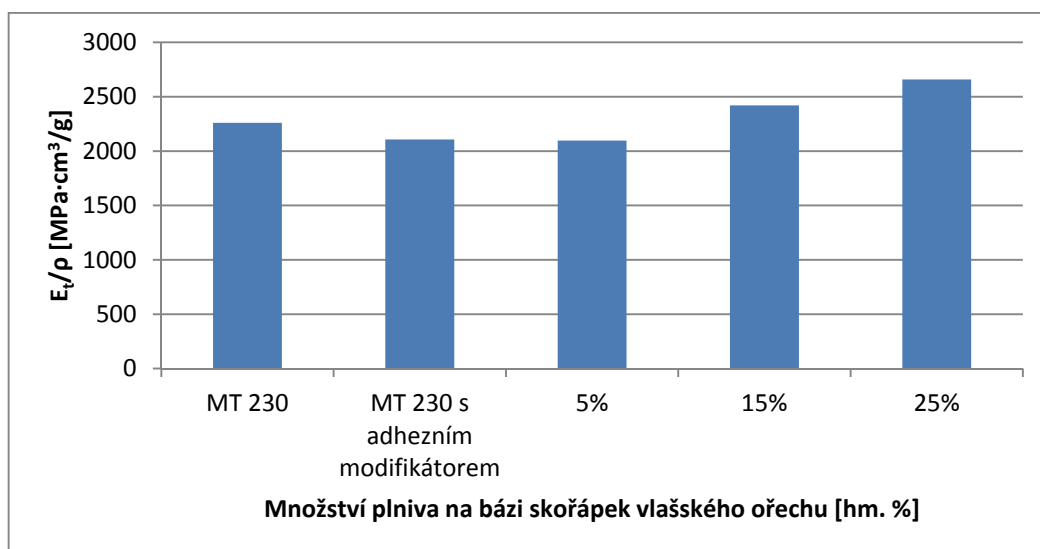
Obr. 4.3 Měrná mez pevnosti v tahu PP Mosten MT 230 a kompozitů s plnivem



Obr. 4.4 Poměrné prodloužení při přetržení (celková tažnost) PP Mosten MT 230 a kompozitů s plnivem



Obr. 4.5 Modul pružnosti v tahu PP Mosten MT 230 a kompozitů s plnivem



Obr. 4.6 Měrný modul pružnosti v tahu PP Mosten MT 230 a kompozitů s plnivem

4.3 Vyhodnocení ohybových vlastností

Ze získaných hodnot uvedených v tab. 3.6 a 3.7 byla sestrojena grafická závislost pevnosti v ohybu, měrné pevnosti v ohybu, modulu pružnosti v ohybu a měrného modulu pružnosti v ohybu na hmotnostním obsahu částicového plniva (viz obr. 4.7 až 4.10). Měření ohybových vlastností bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN ISO 178.

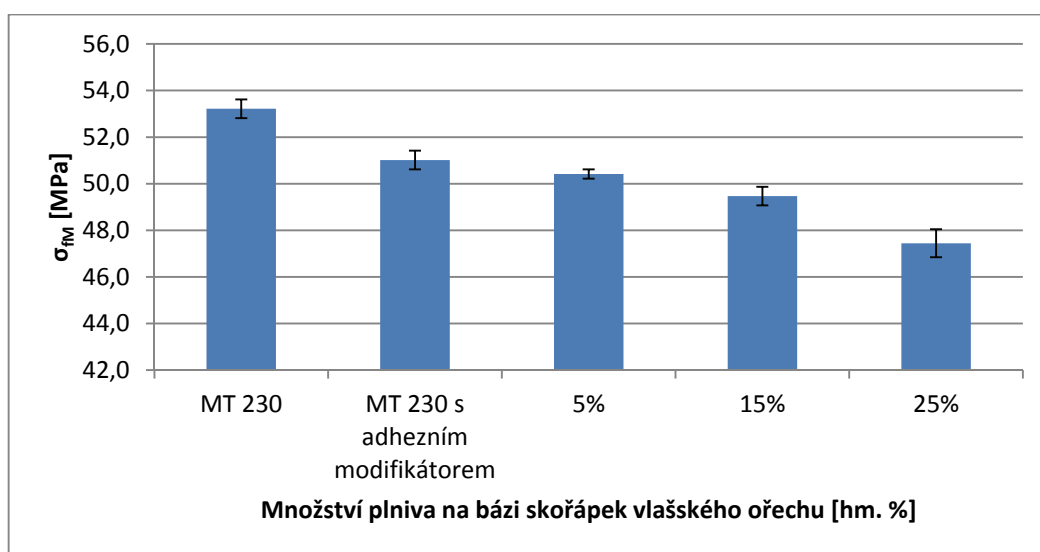
Z tab. 3.6 a obr. 4.7 lze konstatovat, že částicové plnivo v kompozitních materiálech snižuje pevnost v ohybu. Oproti polypropylenu Mosten MT 230 se přidáním adhezního činidla snížila pevnost v ohybu o 4 %. Při 5 hm. % plniva se pevnost v ohybu snížila oproti polypropylenu bez plniva a adhezního činidla o 5 %.

Přidáním 15 hm. % a 25 hm. % plniva se snížila o 7 % a 11 %, tedy výrazně méně, než tomu bylo u tahových vlastností.

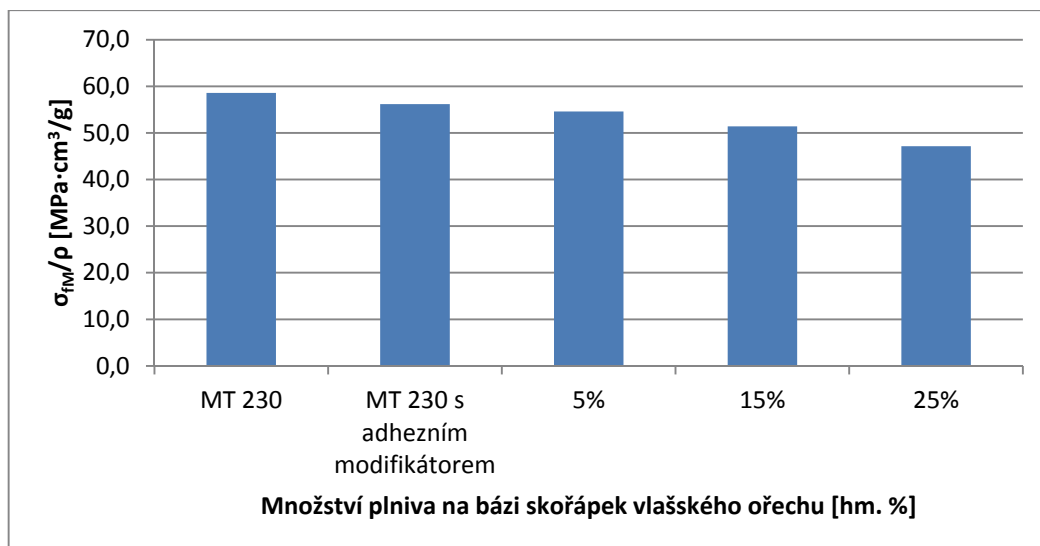
Měrná pevnost v ohybu, (viz obr. 4.8) se snižuje s rostoucím obsahem částic ořechových skořápek. Přidáním 5 hm. %, 15 hm. % a 25 hm. % plniva se snížila o 7 %, 12 % a 19 %.

Z obr. 4.9 je zřejmé, že modul pružnosti v ohybu se zvyšuje u kompozitu s rostoucím obsahem částic ořechu. U čistého polypropylenu se přidáním modifikátoru snížil modul pružnosti v ohybu o 6 %. Přidáním 5 hm. % částic ořechu se oproti základnímu polypropylenu nemění. V případě kompozitu s plnivem o obsahu 15 hm. % a 25 hm. % je zvýšení modulu pružnosti v ohybu zaznamenáno o 13 % a 28 %, tedy téměř shodně jako u modulu pružnosti v tahu.

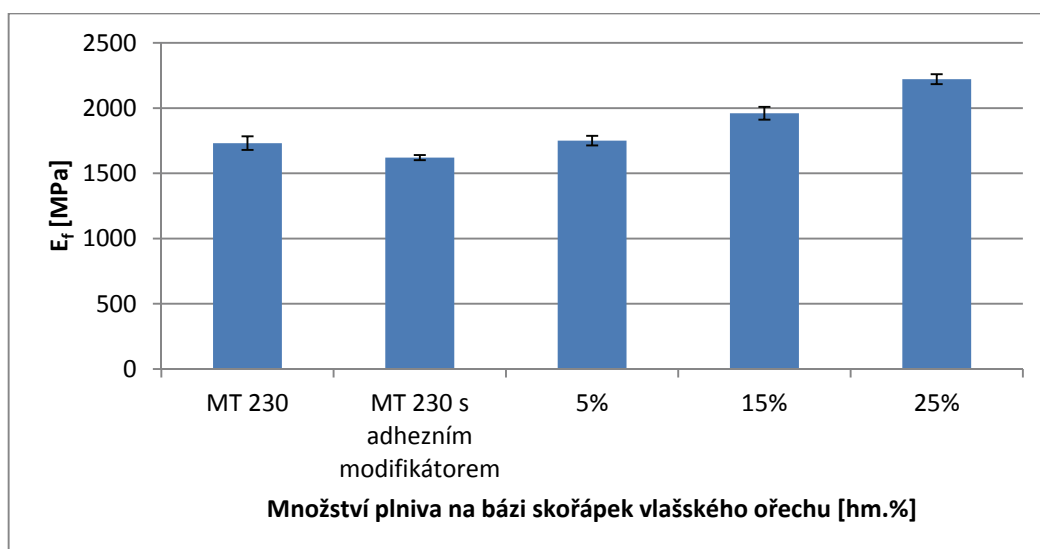
Měrný modul pružnosti v ohybu, (viz obr. 4.10) se zvyšuje s rostoucím obsahem částic ořechu v kompozitu. Při 5 hm. %, částic skořápek se hodnoty shodují se základním PP. Přidáním 15 hm. % a 25 hm. % plniva se zvýšil o 7 % a 16 % oproti čistému polypropylenu.



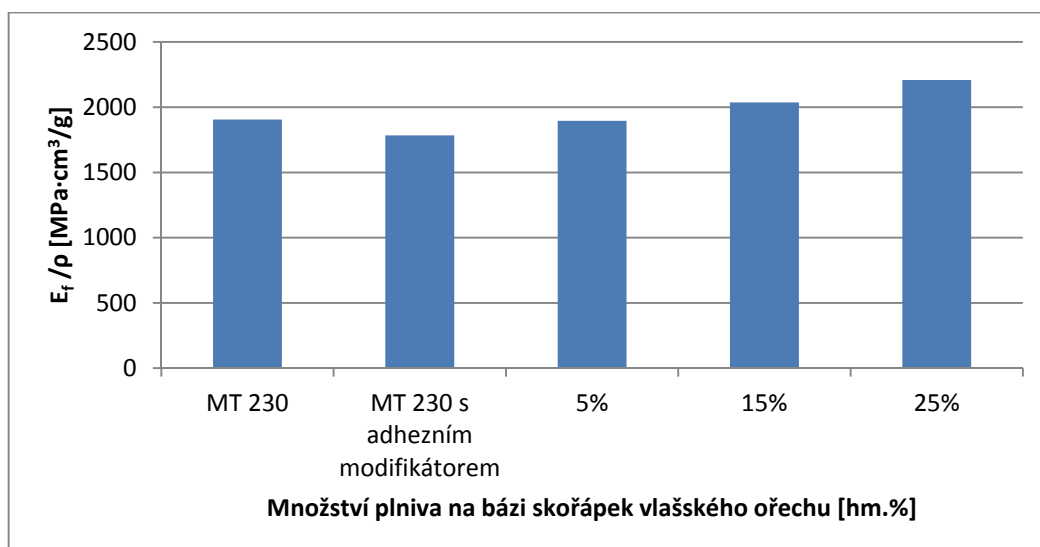
Obr 4.7 Pevnost v ohybu PP Mosten MT 230 a kompozitů s plnivem



Obr 4.8 Měrná pevnost v ohybu PP Mosten MT 230 a kompozitů s plnivem



Obr 4.9 Modul pružnosti v ohybu PP Mosten MT 230 a kompozitů s plnivem

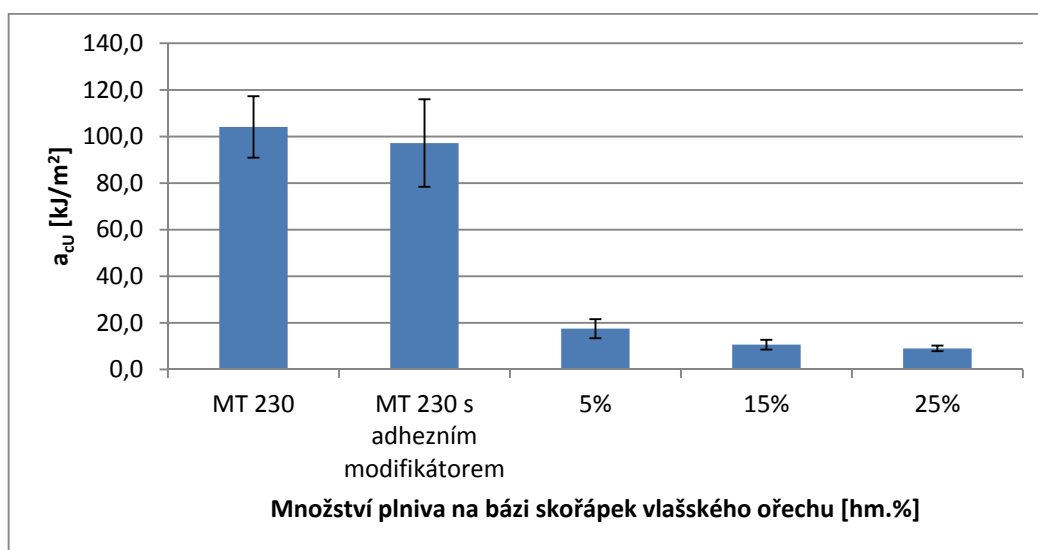


Obr 4.10 Měrný modul pružnosti v ohybu PP Mosten MT 230 a kompozitů s plnivem

4.4 Vyhodnocení rázové houževnatosti Charpy

Ze získaných a vypočtených průměrných hodnot uvedených v tab. 3.8 byla sestrojena grafická závislost rázové houževnatosti Charpy na hmotnostním obsahu částicového plniva, viz obr. 4.11. Měření rázové houževnatosti bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN ISO 179-1.

Z obr. 4.11 lze konstatovat, že přidáním částic skořápek se u materiálu výrazně snižuje jeho rázová houževnatost. Výrazné změny hodnot se docílí již přidáním 5 hm. % plniva do polypropylenové matrice, kdy hodnota rázové houževnatosti poklesla o 83 % vzhledem k původnímu polypropylenu. Dalším přidáváním plniva se rázová houževnatost stále snižuje avšak zdaleka ne tak výrazně. Rozdíl mezi polypropylenem a kompozitem s 15 hm. % resp. 25 hm. % plniva činí 90 %, resp. 91 %.

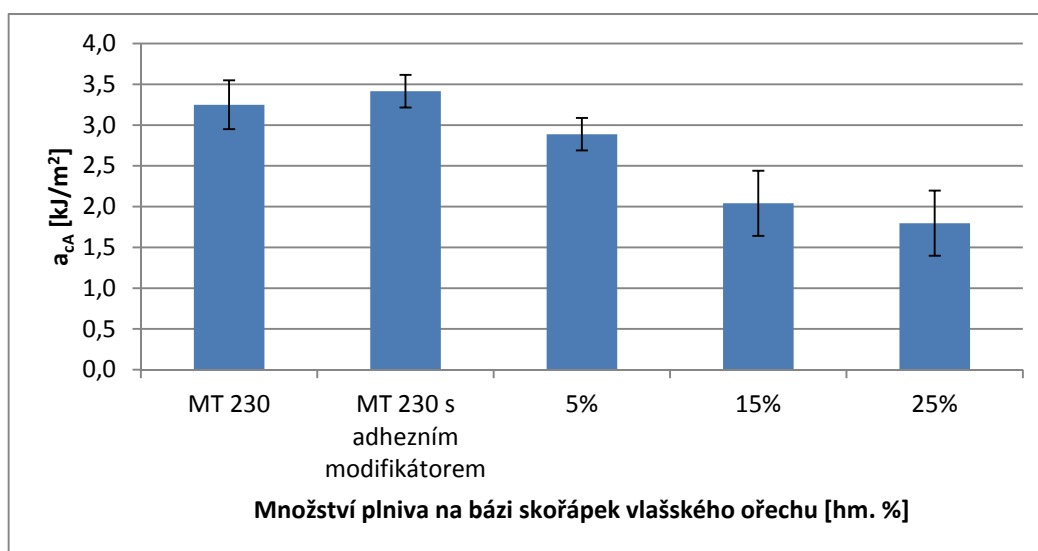


Obr. 4.11 Rázová houževnatost PP Mosten MT 230 a kompozitů s plnivem

4.5 Vyhodnocení vrubové houževnatosti Charpy

Ze získaných hodnot uvedených v tab. 3.9 byla sestrojena grafická závislost vrubové houževnatosti na hmotnostním obsahu drcených skořápek ořechu v polypropylenové matrici, tato závislost je zobrazena na obr. 4.12. Měření vrubové houževnatosti bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN ISO 179-1.

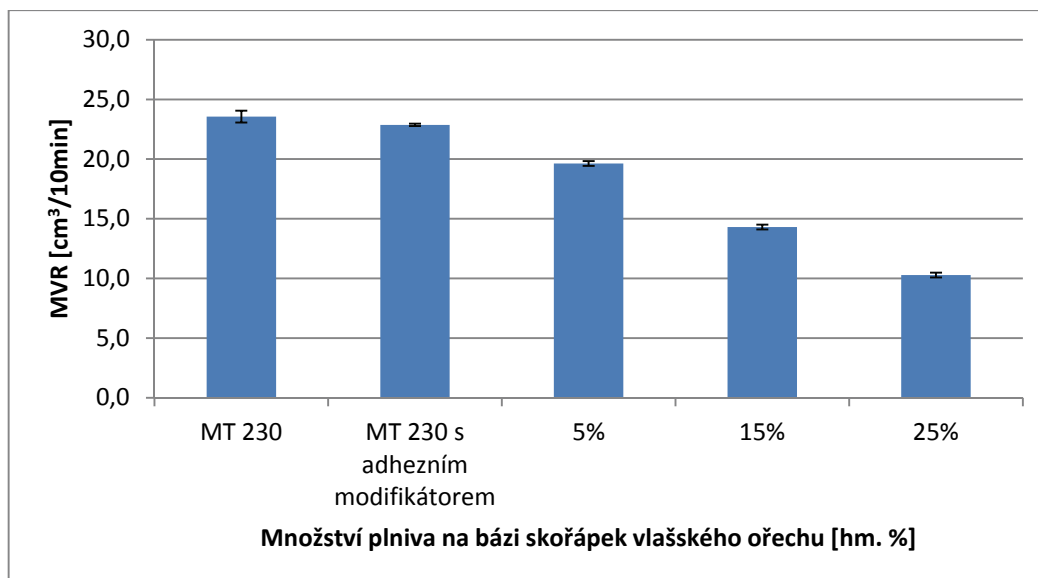
Z výsledků vrubové houževnatosti Charpy pro testovaný kompozit lze konstatovat, že přidáváním částicového plniva se vrubová houževnatost snižuje. Nejnižší hodnoty bylo dosaženo při 25 hm. % plniva, avšak s přihlédnutím k směrodatným odchylkám měřených hodnot lze konstatovat, že kompozit s 15 hm. % a 25 hm. % vykazují obdobnou vrubovou houževnatost. Přidáním 5 hm. %, 15 hm. % a 25 hm. % částic ořechu se vrubová houževnatost oproti čistému PP snížila o 9 %, 38 %, resp. 44 % oproti Mostenu MT 230. Přidáním adhezního modifikátoru do polypropylenu Mosten MT 230 se vrubová houževnatost zvýšila o 6 %. Po přihlédnutí ke směrodatné odchylce je ale toto zvýšení (v důsledku mezimolekulárních sil) v rámci statistické chyby.



Obr. 4.12 Vrbová houževnatost PP Mosten MT 230 a kompozitů s plnivem

4.6 Vyhodnocení tokových vlastností

Ze získaných hodnot objemového indexu toku taveniny (MVR), viz tab. 3.10, byla sestrojena grafická závislost MVR kompozitu na hmotnostním obsahu částic vlašského ořechu, viz obr. 4.13. Objemový index toku taveniny byl měřen při teplotě 200 °C a zatížení 2,16 kg v souladu s ČSN EN ISO 1133-1. Z obr. 4.13 je patrné, že tekutost taveniny se s rostoucím obsahem drcených skořápek v PP matrici výrazně snižuje. V případě kompozitu s plnivem o obsahu 5 hm. %, 15 hm. % a 25 hm. % je zaznamenán pokles objemového indexu toku taveniny kompozitního materiálu o 17 %, 40 %, resp. 56 %. Přidáním modifikátoru Fusabond do polypropylenu poklesl objemový index toku taveniny o 3 %, tato změna je statisticky nevýznamná.



Obr. 4.13 Hodnoty MVR PP Mosten MT 230 a kompozitů s plnivem

4.7 Vyhodnocení termických a strukturních vlastností metodou DSC

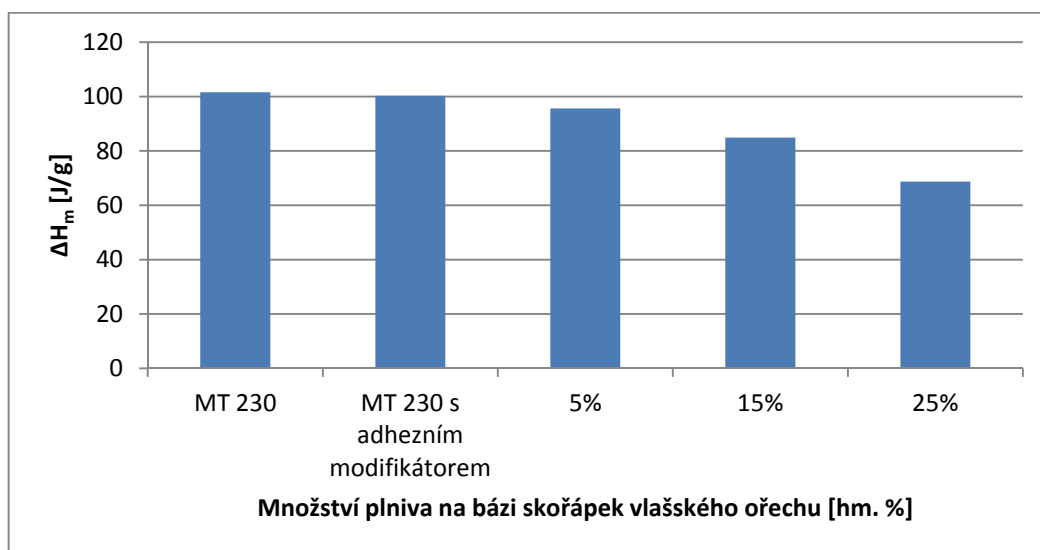
Stanovení termických vlastností metodou diferenciální snímací kalorimetrie je založeno na sledování fázových přeměn materiálu během chlazení taveniny a tání materiálu. V experimentálním měření byla hodnocena změna entalpie krystalizace (ΔH_c) a změna entalpie tání (ΔH_m), jejíž hodnota je přímo úměrná krystalickému podílu ve struktuře materiálu. Dále byla hodnocena teplota krystalizace ($T_{p,c}$) a teplota tání ($T_{p,m}$), jejíž hodnota je dle teoretických předpokladů nejvíce závislá na molekulové hmotnosti polymeru. Pro vytvoření grafických závislostí byla použita data z tab. 3.12 a tab. 3.13. Grafické znázornění na obr. 4.14 a obr. 4.16 popisují změnu entalpických hodnot. Teplotní píky jsou graficky vyhodnoceny na obr. 4.15 a obr. 4.17. Všechny tyto vlastnosti byly stanoveny ve fázi druhého ohřevu v závislosti na hmotnostním obsahu drcených skořápek vlašského ořechu v polypropylenové mtarici.

Z grafického vyhodnocení na obr. 4.15 a 4.17 lze konstatovat, že jak teploty tání, tak teploty krystalizace se s přibývajícím množstvím plniva v kompozitu nijak výrazně nemění. Pouze v případě teploty krystalizace u kompozitu s 15 hm. % a 25 hm. % částic ořechu, lze zpozorovat mírné zvýšení. Tyto změny se pohybují okolo 1 %, což lze oprávněně považovat za statistickou odchylku. Jak již bylo uvedeno, teplota tání je odrazem molekulové struktury a výsledky odpovídají

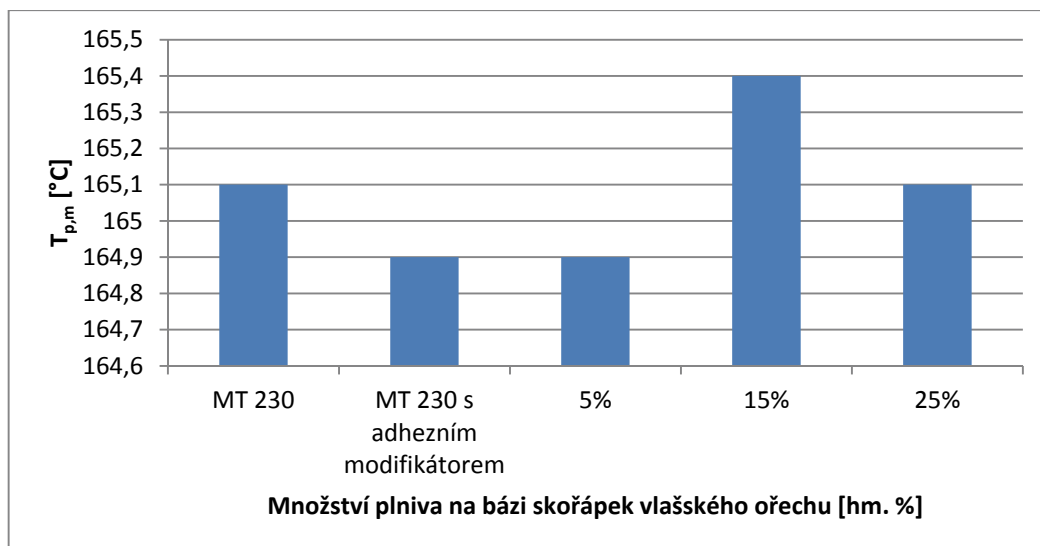
teoretickým předpokladům. Teplota krystalizace je kromě molekulové struktury ovlivňována plnivem. V tomto případě je však zcela dominantním faktorem nukleační činidlo obsažené v PP Mosten MT 230 (na úkor částic skořápek ořechu).

Vzhledem k naměřeným termickým vlastnostem lze konstatovat, že v případě změny entalpie krystalizace a tání dochází k poklesu těchto hodnot při zvyšujícím se obsahu částic ořechu, viz obr. 4.14 a obr. 4.16. Změna entalpie tání mezi PP a kompozitem obsahující 5 hm. % plniva je 6 %, změna entalpie krystalizace činí 7 %. Při 15 hm. % částic ořechu klesá entalpie tání o 16 %, zatímco entalpie krystalizace o 18 %. Rozdíl entalpie tání mezi polypropylenem a výstřikem s obsahem 25 hm. % plniva činí 32 %. Přidáním samotného adhezního činidla klesá entalpie tání o 1 % a entalpie krystalizace o 5 %.

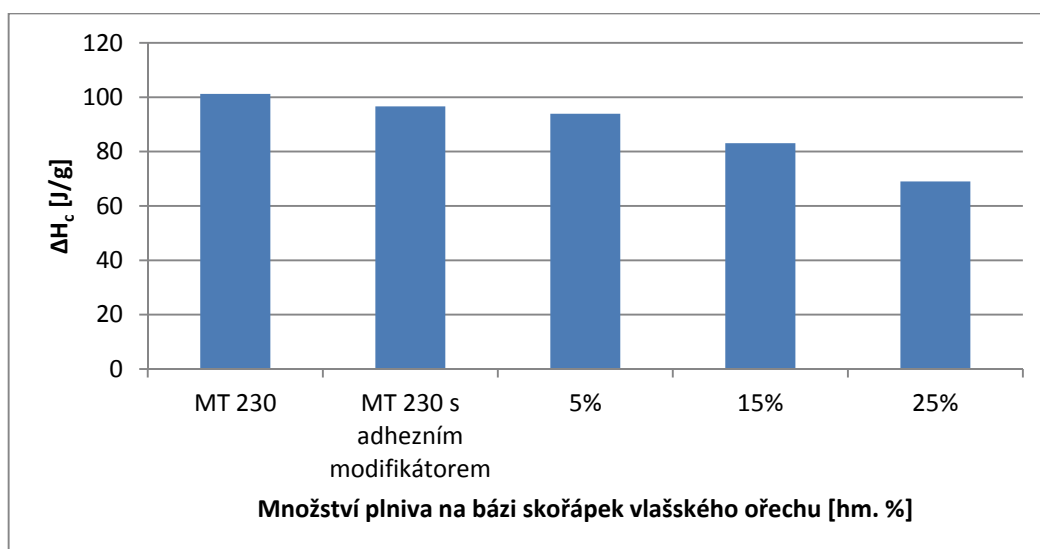
Podle tab. 3.14 byla graficky vyhodnocena krystalinita polymerních výstřiků, viz obr. 4.18. Přidáním plniva nedochází k urychlení, resp. ke změně teploty krystalizace (tento průběh dominantně zajišťují nukleační činidla obsažená v polymeru) ani k změně stupně krystalinity materiálu. Pouze u kompozitu s 25 hm. % plniva je zaznamenána tendence k poklesu stupně krystalinity. Vzhledem k nahodilým faktorům ovlivňující průběh DSC měření a interpretaci naměřených dat, by bylo vhodné v další etapě výzkumu podrobit tyto vzorky analýze nadmolekulární struktury pomocí rentgenografie, která je považována za základní metodu studia uspořádanosti v polymerech a podpořit či vyvrátit tendenci krystalického obsahu ve struktuře kompozitu.



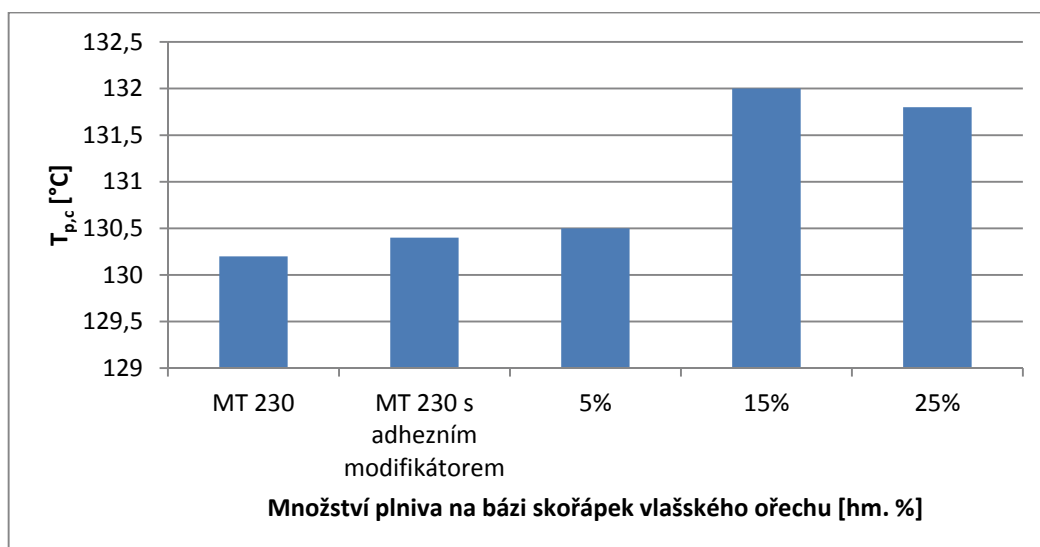
Obr. 4.14 Změna entalpie tání PP Mosten MT 230 a kompozitů s plnivem



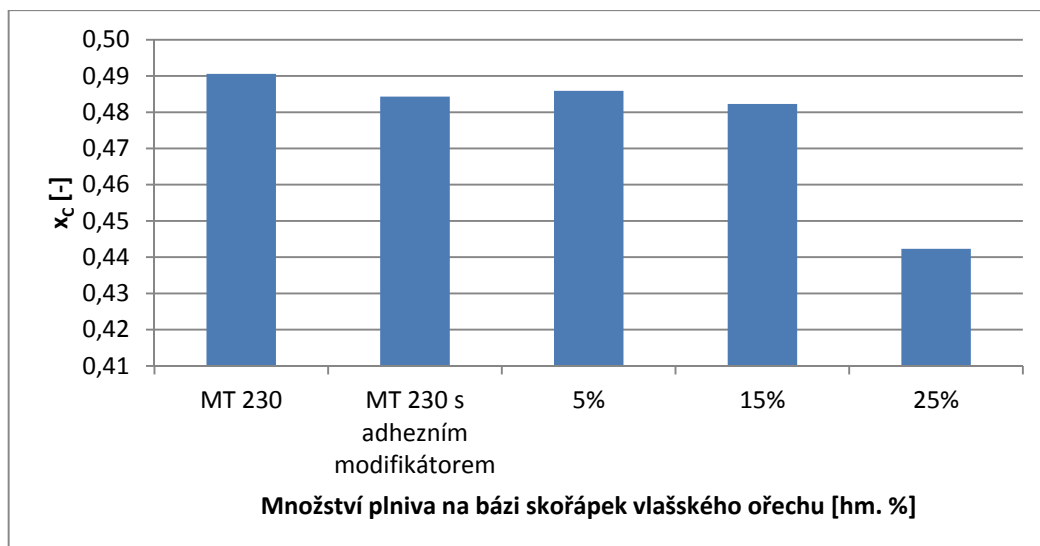
Obr. 4.15 Teplota tání PP Mosten MT 230 a kompozitů s plnivem



Obr. 4.16 Změna entalpie krystalizace PP Mosten MT 230 a kompozitů s plnivem



Obr. 4.17 Teplota krystalizace PP Mosten MT 230 a kompozitů s plnivem



Obr. 4.18 Stupeň krystalinity PP Mosten MT 230 a kompozitů s plnivem

5 Závěr

Kompozitní materiály a technologie s nimi spojené se stále více uplatňují prakticky ve všech oborech průmyslu a lze očekávat ještě vyšší nárůst tohoto trendu. V posledních letech se výzkum kompozitních systémů zaměřuje také do oblasti kompozitů na bázi přírodních materiálů a tzv. biokompozity a to zejména kvůli tomu, že využívají přírodních materiálů, zdrojů a jsou šetrné k životnímu prostředí. Tato oblast je zatím na vzestupu a ve fázi intenzivního výzkumu.

Předložená bakalářská práce se zabývá analýzou mechanických, reologických fyzikálních a termických vlastností polypropylenových kompozitů na bázi drcených skořápek vlašského ořechu. Vlastnosti kompozitů jsou porovnávány s vlastnostmi polypropylenové matrice Mosten MT 230. Z provedené studie lze shrnout, že hustota kompozitních výstřiků s rostoucím obsahem částic ořechových skořápek narůstá a při nejvyšším obsahu plniva (25 hm. %) až o 11 %. Přidáním plniva se snižuje mez pevnosti v tahu i ohybu. Při 25 hm. % plniva až o 29 % při tahovém zatěžování, zatímco při zatěžování v ohybu „pouze“ o 11 % oproti původnímu polypropylenu. K největším změnám při hodnocení užitečných vlastností došlo u celkové tažnosti kompozitních výstřiků. U polypropylenu s 25 hm. % částic skořápek ořechu dochází k značnému poklesu celkové tažnosti a to až o 99 %. Naopak s rostoucím obsahem částic ořechu v kompozitu se zvyšuje modul pružnosti. U kompozitu s 25 hm. % plniva a tahovém zatěžování o 30 %, při ohybovém zatěžování o 28 %. V případě rázového namáhání lze konstatovat, že částicové plnivo negativně ovlivňuje rázovou i vrubovou houževnatost, zejména při vyšším obsahu plniva. Vrubová houževnatost kompozitu při koncentraci 25 hm. % plniva klesá oproti PP matrici o 44 %, rázová houževnatost o 91 %. Částicové kompozity vykazují větší rozptyl měřených hodnot vrubové houževnatosti. Podle očekávání má částicové plnivo za následek výrazný nárůst viskozity taveniny. Objemový index toku taveniny (MVR) u kompozitních materiálů klesá s rostoucím obsahem plniva. U obsahu 25 hm. % drcených ořechových skořápek byl naměřen pokles o 56 %. Pokles MVR má za následek zhoršení tekutosti taveniny kompozitu při jeho zpracování, což povede v praxi k úpravě vstřikovacích parametrů, resp. zvýšení teploty taveniny, vstřikovacího tlaku nebo vstřikovací rychlosti. U kompozitů je však teplota zpracování ovlivněna teplotou degradace matrice a plniva. V případě plniva z přírodních materiálů není vhodné překročit teplotu 200 °C. Rovněž se zvyšující se hodnotou vstřikovacího

tlaku se zvyšuje nebezpečí smykového namáhání taveniny a tím i degradace materiálu. Vysoký vstřikovací tlak také negativně ovlivňuje zbytková reziduální napětí ve výstřiku, které jsou nežádoucí.

Metodou diferenciální snímací kalorimetrie byly změřeny jak změny entalpie tání a změny entalpie krystalizace, tak teploty tání a krystalizace. Bylo ověřeno, že vlivem částicového plniva nedochází ke změně termických vlastností kompozitu ani ke změně obsahu krystalické fáze ve struktuře polymeru. Toto zjištění však nemusí mít obecnou platnost, neboť použitá polypropylenová matrice obsahuje nukleační činidla, která již významným způsobem zasáhla do tvorby nadmolekulární struktury kompozitního systému. Bylo by tedy vhodné v další fázi experimentálního výzkumu nahradit použitou matici polypropylenem bez obsahu nukleačních činidel. Rovněž by bylo žádoucí hodnotit vliv částicového plniva na tvarovou a rozměrovou stálost za zvýšených teplot.

Použitá literatura

- [1] STEIDL, Josef. Plasty a kompozity naplňují materiálové požadavky moderního strojírenství. *MM Průmyslové spektrum. Komerční příloha* [online]. Praha: MM Publishing, 2005, č. 1 [cit. 2017-01-08]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/plasty-a-kompozity-naplnuji-materialove-pozadavky-moderniho-strojirens.html>
- [2] Kratochvíl, B.; Švorčík, V.; Vojtěch, D. *Úvod do studia materiálů*. Praha: VSCHT, 2005. 190 s. ISBN 80-7080-568-4.
- [3] Daněk, L. - *Využití kompozitních materiálů v automobilovém průmyslu* [online]. Brno, 2012. Bakalářská práce. Mendelova univerzita v Brně. [2017-01-15]. Dostupné z: http://is.mendelu.cz/zp/portal_zp.pl?prehled=vyhledavani;podrobnosti=38495;zp=26041;download_prace=1, 2012.
- [4] JANČÁŘ, J. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vyd. Brno: VUT, 2003, 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [5] MIKULA, M. *Kompozitní materiály na bázi uhlíkových vláken* [online]. Brno, 2012. Bakalářská práce. VUT v Brně. [2017-01-25]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/7937>.
- [6] KAW, A. K. *Mechanics of composite materials*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. ISBN 0-8493-1343-0.
- [7] VIDA, M. *Plastové díly automobilů se sníženou škrábatelností* [online]. Brno, 2011. Bakalářská práce. VUT v Brně. [2017-02-05]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/3524>
- [8] EHRENSTEIN, G. W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009, 351 s. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [9] MATOCHA, P. *Biopolymerní kompozity s rostlinnými vlákny juty a kokosu*. Liberec, 2013. Bakalářská práce. TU v Liberci.
- [10] BAREŠ, R. A. *Kompozitní materiály*. SNTL, Praha, 1. vyd. 1988.

- [11] STEHNOVÁ, I. *Vlastnosti nanokompozitů na bázi PHB a HNT*. Brno, 2016. Bakalářská práce. VUT v Brně.
- [12] PTÁČKOVÁ, E. *Morfologie a vlastnosti nových kompozitních systémů s polymerní maticí* [online]. Praha, 2015. Bakalářská práce. ČVUT v Praze. [2017-03-03]. Dostupné z: <https://dspace.cvut.cz/handle/10467/63532>
- [13] LAŠ, V.: *Úvod do modelování v mechanice: Mechanika kompozitních materiálů – 1*. Plzeň. Západočeská univerzita v Plzni.
- [14] BAUMRUK, M. *Kompozitové materiály v leteckém průmyslu v ČR*. 2006.
- [15] PTÁČEK, L. *Nauka o materiálu II*. CERM, Brno, 2., opr. a rozš. vyd., 2002. ISBN: 8072042483.
- [16] MACEK, K. a ZUNA P. *Strojírenské materiály*. Praha, 2003. ČVUT v Praze ISBN: 8001027988.
- [17] Mosten MT 230 [online]. [2017-03-21]. Dostupné z http://www.unipetrol.cz/cs/NabidkaProduktu/PetrochemickeProdukty/Polyolefiny/Stranky//product_details_M.aspx?product=Mosten%20MT%20230.
- [18] LENFELD, P. *Závěrečná zpráva o řešení projektu TA01010946*, Liberec: TU v Liberci, 2011.
- [19] Fusabond [online]. [2017-04-01]. Dostupné z http://www2.dupont.com/Czech_Republic_Country_Site/cs_CZ/Products_and_Services/Products/fusabond.html.
- [20] Ořešák královský [online]. [2017-04-01]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/O%C5%99e%C5%A1%C3%A1k_kr%C3%A1lovsk%C3%BD#Oplod.C3.AD.
- [21] Ořechová skořápka [online]. [2017-04-01]. Dostupné z: <https://www.fler.cz/zbozi/skorapky-od-orechu-1180833>.
- [22] Vstříkovací stroj, granulační linka [online]. [2017-04-05]. Dostupné z: <http://www.fs.tul.cz/fsadmin/soubory/fs/File/Projekty%20resene/4%20Spolecne%20praktikum.pdf>

- [23] ČSN EN ISO 294-1 (640210). *Plasty – Vstřikování zkušebních těles z termoplastů.*
- [24] ČSN EN ISO 1183-1 (640111). *Plasty – Metody stanovení hustoty nelehčených plastů.*
- [25] ČSN EN ISO 527-1,2 (640604). *Plasty – Stanovení tahových vlastností.*
- [26] ČSN EN ISO 178 (640607). *Plasty – Stanovení ohybových vlastností.*
- [27] ČSN EN ISO 179-1 (640612). *Plasty – Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy.*
- [28] ČSN EN ISO 1133-1 (640861). *Plasty – Stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVR) indexu toku taveniny termoplastů.*
- [29] KLOUŽKOVÁ, A.; KLOUŽEK, J.; ZEMENOVÁ P. a PABST, W. *Termická analýza.* Praha: VŠCHT v Praze. 2012
- [30] TŮMA, J.:Diplomová práce – *Detekce recyklátu v plastových dílech*, Liberec, 2016. TU v Liberci.
- [31] HORSKÁ, P. *Optimalizace povrchových úprav polymeru pro mikroskopická pozorování* [online]. 2011 [2017-04-26]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/xmlui/handle/11012/15464>
- [32] 6. Kapitola: Termické analýzy. *Ústav fyziky a materiálového inženýrství.* [online]. [2017-05-05]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf
- [33] ŠTARHA, P.; TRÁVNÍČEK Z. *Termická analýza* [online]. 2011. [2017-05-07]. Dostupné z: http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf
- [34] VANÍČEK, J. *Metody termické analýzy* [online]. 2015. [2017-05-07]. Dostupné z: http://www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-04-17/08-43-03.pdf
- [35] EHRENSTEIN, G. *Thermal analysis of plastics: theory and practice.* Munich: Hanser, 2004.

- [36] ČSN EN ISO 11357 (64 0748). *Plasty – Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)*.
- [37] Analytické váhy [online]. [2016-05-15]. Dostupné z: http://images.images-hcs.com/images/big/Mettler_Toledo_XSE_Analytical_Balance_Large.jpg
- [38] DSC kalorimetr [online]. [2016-05-15]. Dostupné z: <http://photos.labwrench.com/equipmentPhotos/7000/7518-5742.jpg>
- [39] LENFELD, P. *Technologie II (Zpracování plastů)*. Liberec: TU v Liberci.
- [40] WAGNER, M. *Thermal Analysis in Practice (Application handbook)*. Mettler-Toledo, 2009.